



**Catarina Cardoso
Novo**

**Cozimento e Branqueamento da Pasta Kraft da
*Paulownia***

dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, realizada sob a orientação científica do Dr. Dmitry Victorovitch Evtuguin, Professor Associado com Agregação do Departamento de Química da Universidade de Aveiro.

Dedico este trabalho à minha família, em especial à minha mãe.

o júri

presidente

Prof. Dra. Maria Inês Purcell de Portugal Branco

Professora auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Prof. Dr. Dmitry Victorovitch Evtugin

Professor associado com agregação do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Eng. José Luís Amaral

Director de I&D tecnológico do Instituto de Investigação da Floresta e do Papel (RAIZ), Eixo

agradecimentos

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Dmitry Victorovitch Evtuguin a total disponibilidade e exímia orientação ao longo deste trabalho.

Agradeço à plantação de Monção a disponibilidade das aparas de madeira do híbrido *Paulownia elongata/ Paulownia fortunei*.

Agradeço ao Instituto de Investigação da Floresta e Papel RAIZ a disponibilidade e ajuda que me proporcionou ao longo do trabalho experimental.

Agradeço aos meus colegas de laboratório as técnicas e ensinamentos partilhados.

palavras-chave

Paulownia, pasta kraft, cozimento kraft, branqueamento ECF, propriedades papeleiras.

resumo

A *Paulownia* representa uma potencial nova fonte de matérias-primas nas várias áreas madeireiras. Uma vez que é uma árvore de crescimento rápido, a *Paulownia* cresce mais rapidamente do que a espécie comumente usada na indústria de pasta e papel nacional, o *E. globulus*, podendo ser interessante particularmente como matéria-prima na indústria de pasta e papel.

Os objectivos deste trabalho foram a avaliação das condições de cozimento kraft e de branqueamento ECF e o estudo das propriedades físico-mecânicas da pasta de *Paulownia*, avaliando assim a sua aptidão para a produção de pasta e de papel. Neste trabalho foram usadas aparas de madeira da plantação experimental da zona de Monção do híbrido *Paulownia elongata*/*Paulownia fortunei* com 3,5 anos. Foi estudada a resposta ao cozimento kraft usando uma gama de alcali activo entre 17% e 20%, com índice sulfureto de 28% a 30%, com um hidromódulo de 4 L/kg, a 160°C. Os resultados deste estudo mostram que o cozimento kraft da *Paulownia* deve ser realizado com um alcali activo superior a 17% e, preferivelmente, usando um alcali activo de 18% a 19%, com o factor H entre 650 e 670. Nestas condições o rendimento foi de 44,5% a 46,0%, com índice kappa entre 19,6 e 24,2 e as viscosidades intrínsecas foram de 1100 a 1140 cm³/g. A pasta com um índice kappa de 24,2 foi submetida a branqueamento ECF, com a sequência ODE_pDD, conseguindo-se, com o estágio de oxigénio, reduzir em 45% o índice kappa.. No final da sequência atingiu-se os 89% de brancura ISO, gastando 45kg de cloro activo/tonelada de pasta e com OXE de 86,2 mol de ClO₂ como cloro activo/ tonelada de pasta/ unidade kappa. As propriedades físico-mecânicas foram avaliadas para as pastas sem refinação e com refinação. A pasta não refinada apresentou drenabilidade e refinabilidade superior ao *E. globulus* assim como superiores propriedades mecânicas e ópticas. A pasta refinada apresentou um desenvolvimento das propriedades em estudo, mas não tão acentuado como o *E. globulus*. No entanto, as propriedades ópticas e a lisura da *Paulownia* são superiores às do *E. globulus*, devido à morfologia das fibras, apresentando por isso potencial para a indústria da pasta e papel.

keywords

Paulownia, kraft pulp, kraft pulping, ECF bleaching, papermaking properties

abstract

Paulownia is a new source of raw material for the wood industry. It's a fast growing tree and its growth is even faster than the *E. globulus*, the most common species used in the national pulp and paper industry. Therefore, this might be especially interesting for the papermaking. The aims of this work were as follows: (i) to evaluate the *Paulownia* kraft pulping and ECF bleaching responses and (ii) to assess the papermaking properties of *Paulownia* kraft pulp. Wood chips of the plantation *Paulownia elongata*/*Paulownia fortunei* from Monção region of 3,5 years old were involved in this work. The kraft cooking response (active alkali from 17% to 20%, sulphidity from 28% to 30% with liquor-to-wood ratio of 4 L/kg, 160°C) has been studied. The results of this work showed that the most appropriate pulping conditions are those done with active alkali above 17%, preferentially 18% or even 19%, with an H factor from 650 to 670. Under these conditions, the pulp yield was from 44,5% to 46,0%, and the kappa number from 19,6 to 24,2. The intrinsic viscosity varied from 1100 to 1140 cm³/g. The pulp obtained with a kappa number of 24,2 was bleached by ODE_pDD sequence allowing to obtain a reduction of 45% of the kappa number in the oxygen stage and the final ISO brightness of 89%. The consumption of chlorine dioxide (as active chlorine) was 45 kg per ton of pulp and the OXE was 86,2 (mol of ClO₂ as active Cl₂ per ton of pulp and per one kappa unit). The physical and mechanical properties were studied for unbeaten and beaten pulps. The unbeaten pulp showed higher drainage and beatability than *E. globulus* as well as better mechanical and optical properties. The beaten pulp showed the development of mechanical properties, although not so pronounced as the *E. globulus* pulp. However, the optical properties and roughness of *Paulownia* were better than the *E. globulus* pulp ones due to the particular morphology of *Paulownia* fibres. These characteristics provided a promising potential to the *Paulownia* wood as a source for the pulp and paper industry.

Índice Geral

Introdução.....	1
Capítulo 1 – Revisão Bibliográfica	4
1.1- Estrutura Macroscópica da Madeira	4
1.2- Estrutura de Folhosas vs Resinosas.....	5
1.3- Composição química da madeira	6
1.3.1-Celulose	6
1.3.2- Hemiceluloses	8
1.3.3-Lenhina.....	9
1.3.4- Componentes extractáveis e casca	10
1.4- Composição química do híbrido <i>Paulownia elongata/ Paulownia fortunei</i>	11
1.4.1- Dados prévios da <i>Paulownia fortunei</i>	14
1.5-Processos de cozimento de pasta	14
1.6- Processo de kraft ou processo ao sulfato	16
1.6.1- O cozimento kraft.....	16
1.6.2- Etapas do cozimento	18
1.6.3- Remoção dos componentes da madeira durante o cozimento.....	20
1.6.4- Reacções químicas durante o cozimento kraft.....	20
1.6.5- Parâmetros de Controlo.....	23
1.6.6-Condições processuais das folhosas	24
1.7-Características da pasta	25
1.7.1-Testes químicos da pasta	26
1.7.2- Propriedades físicas da pasta.....	26
1.8-Branqueamento.....	28
1.8.1- Sequências de branqueamento	29
Capítulo 2-Parte Experimental	33
2.1-Procedimento do Cozimento kraft.....	33
2.2- Análise da pasta antes do branqueamento.....	35
2.2.1- Determinação do índice kappa	35
2.2.2- Determinação da viscosidade	36
2.2.3- Determinação dos ácidos hexenurónicos	36
2.3-Branqueamento da pasta	37
2.3.1- Branqueamento com estágio de oxigénio	37
2.3.2- Branqueamento com estágios D ₁ E _p D ₂ D ₃	37
2.4-Análise da brancura.....	38
2.5-Ensaio físico-mecânicos	39
Capítulo 3-Resultados Experimentais e Discussão.....	41
3.1-Resultados experimentais do cozimento kraft e da análise da pasta antes do branqueamento	41
3.2- Branqueamento ECF e análise da pasta após o branqueamento	47
3.3-Análise das propriedades físico-mecânicas	48
Capítulo 4-Conclusões.....	59
4.1- Resposta ao cozimento kraft	59
4.2-Resposta ao branqueamento	59
4.3-Propriedades físico-mecânicas.....	60
Referências	61
Anexos	65
A1- Composição química do <i>E. globulus</i>	65
A2- Composição da heteroxilana do <i>E. globulus</i>	65
A3-Resultados do cozimento kraft para várias folhosas.....	66
A4-Exemplo de cálculo para a determinação do índice kappa.....	67
A5-Exemplo de cálculo para a determinação dos ácidos hexenurónicos.....	68

A6-Exemplo de cálculo para a determinação da viscosidade	69
--	----

Lista de Tabelas

Tabela 1 Composição química do extracto de diclorometano do híbrido <i>Paulownia elongata</i> e <i>Paulownia fortunei</i>	12
Tabela 2 Composição química do híbrido <i>Paulownia elongata</i> e <i>Paulownia fortunei</i>	12
Tabela 3 Resultados da análise de açúcares neutros do híbrido <i>Paulownia elongata</i> e <i>Paulownia fortunei</i>	14
Tabela 4 Condições processuais do cozimento.	41
Tabela 5 Rendimentos obtidos: teor incozidos, rendimento de pasta e rendimento total para os cozimentos 1 e 2.....	42
Tabela 6 Resultados experimentais, para os dois tipos de pasta obtidos, da determinação do índice kappa (IK), dos ácidos hexenurónicos (HexA) e da viscosidade. Resultados do cálculo do teor de lenhina residual e o valor do factor H do cozimento kraft.	43
Tabela 7 Diferentes folhosas, respectivos A.A. e factor H (índices kappa das pastas: 14-20).	45
Tabela 8 Resultados do cozimento realizado no âmbito da disciplina Laboratórios de Engenharia Química.	46
Tabela 9 Condições de branqueamento do estudo realizado no âmbito da disciplina Laboratórios de Engenharia Química e resultados.	46
Tabela 10 Condições de branqueamento nos diferentes estágios e respectivos resultados.	48
Tabela 11 Resultados dos ensaios físico-mecânicos sem refinação e com refinação (gramagem de 65g/m ²).	49
Tabela 12 Resultados do histograma de fibras da <i>Paulownia</i> e análise comparativa com o <i>E. globulus</i>	50
Tabela 13 Resultados dos ensaios físico-mecânicos com refinação a 500 rotações e valores extrapolados para 1000 rotações (gramagem de 65g/m ²).	52
Tabela 14 Resultados dos ensaios físico-mecânicos da <i>Paulownia</i> e do <i>E. globulus</i> sem refinação (gramagem de 65g/m ²).	56
Tabela 15 Resultados dos ensaios físico-mecânicos da <i>Paulownia</i> e do <i>E. globulus</i> com refinação (gramagem de 65g/m ²).	57
Tabela 16 Composição química do <i>E. globulus</i> e comparação com outras folhosas.....	65
Tabela 17 Composição da heteroxilana do <i>E. globulus</i>	66
Tabela 18 Resultados do cozimento kraft, com número kappa de 16 a 19 e a resposta ao branqueamento segundo a sequência DEDED até 90% de brancura ISO.	66

Lista de Figuras

Figura 1 Imagem da <i>Paulownia fortunei</i>	1
Figura 2 Corte transversal (cross section) do tronco de uma árvore onde w significa madeira, P é o “pith”, IB é a casca interna e OB é a casca externa.	5
Figura 3 Representação da celulose I com ligações de Van der Waals entre planos adjacentes (1) e da celulose II, com pontes de hidrogénio entre planos adjacentes e no mesmo plano (2).....	7
Figura 4 As ligações mais comuns das unidades precursoras de fenilpropano da lenhina e sua abundância nas folhosas e resinosas.....	10
Figura 5 Representação estrutural da xilana constituinte do híbrido <i>Paulownia elongata</i> e <i>Paulownia fortunei</i>	13
Figura 6 Flowsheet do processo kraft.	19
Figura 7 Representação esquemática do processo de “peeling” e de “stopping”.	21
Figura 8 Clivagem das ligações β -O-4 em unidades fenólicas, em meio alcalino, na presença de OH^- e HS^-	22
Figura 9 Formação dos compostos de enxofre, os mercaptanos, a partir da lenhina por clivagem do grupo metoxilo, em meio alcalino	22
Figura 10 Esquema do medidor da drenabilidade de pastas.....	28
Figura 11 Digestor M/K.....	33
Figura 12 Digestor rotativo.....	34
Figura 13 Perfil de temperatura do cozimento kraft da <i>Paulownia</i>	41
Figura 14 Velocidade de reacção relativa do cozimento kraft da <i>Paulownia</i> ao longo do tempo.	44
Figura 15 Histograma de fibra branca da <i>Paulownia</i>	50
Figura 16 Desenvolvimento do grau de refinação ($^{\circ}\text{SR}$) em função das rotações do PFI.....	53
Figura 17 Índice de tracção em função das rotações do PFI.....	53
Figura 18 Índice de rebentamento em função do número de rotações PFI.	53
Figura 19 Índice de rasgamento em função do número de rotações PFI.	54
Figura 20 Resistência interna em função do número de rotações PFI.	54
Figura 21 Rigidez em função do número de rotações PFI.....	54
Figura 22 Resistência ao ar em função do número de rotações PFI.....	55
Figura 23 Opacidade em função do número de rotações PFI.	55
Figura 24 Índice de mão em função do número de rotações PFI.....	55
Figura 25 Desenvolvimento do grau de refinação de pastas de diferentes espécies de <i>E. globulus</i> em função das rotações do PFI (dados de Laboratórios de Materiais Agro-Florestais).....	58
Figura 26 Representação esquemática da estrutura empírica da xilana do <i>E. globulus</i> . .	66

Lista de Abreviaturas

A.A.	Alcali Activo
Ac	Grupo Acetilo
AE	Alcali Efectivo
Ara	Arabinose
C	Estágio de Cloro
C.E.D.L.	Coeficiente Específico de Dispersão de Luz
A.T. ou T.T.A.	Alcali Total
D	Estágio de Dióxido de Cloro
DP	Grau de Polimerização
DS	Grau ou Frequência de Substituição
E	Estágio de Extracção Alcalina
ECF	Elementar Chlorine Free
Fuc	Fucose
(G)	Unidades de Guaiacilpropano
Gal	Galactose
GlcA	Ácido Glucurónico
Glc	Glucose
H	Hidromódulo
H	Hipoclorito
(H)	Unidades de p-hidroxifenilpropano
HexA	Ácido Hexenurónico
IS	Índice de Sulfureto ou Sulfidez
Man	Manose
MeGlc α A	Ácido 4-O-metilglucurónico
O	Estágio de Oxigénio
P	Estágio de Peróxido de Hidrogénio
Q	Estágio com Estabilizante Quelante
Rha	Ramnose
(S)	Unidades de Siringilpropano
TCF	Totally Chlorine Free
UA	Ácidos Urónicos
Xyl	Xilose
Xyl β	Xilopirranose
Z	Estágio de Ozono
[NaOH]	Concentração de Hidróxido de Sódio
[Na ₂ CO ₃]	Concentração de Carbonato de Sódio
[Na ₂ S]	Concentração de Sulfito de Sódio

Introdução

O uso continuado de madeira para o fabrico de papel permitiu que as quantidades deste produto crescessem progressivamente com o passar dos anos havendo um consumo de madeira da mesma magnitude que o petróleo. A produção de papel tem crescido nos últimos 25 anos à razão de 3,2% ao ano, sendo as previsões de crescimento futuras até ao ano de 2010 de, pelo menos, 2,8% anuais ^[1]. A escassez de matérias-primas, a necessidade de biomassa e o seu valor industrial e comercial fazem da *Paulownia* um material de estudo muito importante para a indústria papelreira.

A *Paulownia* é um género arbóreo da família *Paulowniaceae*, é uma árvore folhosa, dicotiledónea, pertencente às angiospérmicas, oriunda da China e do Sudeste Asiático onde já é conhecida há 2600 anos mas foi estudada detalhadamente apenas a partir de 1972. Apresenta folhas em forma de coração e aglomerados de flores púrpura, como se pode verificar na Figura 1.



Figura 1 Imagem da *Paulownia fortunei*. ^[2]

Já que o clima do sul da Europa é favorável à plantação da *Paulownia*, esta foi recentemente cultivada na Península Ibérica ^[3]. Desde o ano 2000 que é cultivada na Espanha, principalmente a *Paulownia fortunei* e em 2003 plantou-se pela primeira vez em Portugal o híbrido *Paulownia elongata*/*Paulownia fortunei* ^[4]. No entanto, há várias espécies: a *P. fortunei*; a *P. elongata*; a *P. kawakamii*; a *P. tomentosa*; a *P. imperialis*; a *P. taiwaniana* sendo as três primeiras as mais cultivadas. Existe também uma grande

variedade de híbridos que tentam conciliar as características mais convenientes das espécies existentes.

A *Paulownia* é uma árvore de grande porte, apresenta um crescimento rápido (cresce entre 1,8 a 2,5 cm verticais por dia no período activo de vegetação) razão principal do seu valor industrial e comercial e cresce comumente entre 20 a 30 metros, atingindo algumas alturas superiores. Num ano de crescimento desenvolve-se mais depressa do que outras espécies e pode crescer em plantações com 2000 árvores por hectare.^[5] No espaço de tempo de 5 a 7 anos a *Paulownia* pode atingir 15 a 20 metros^[4] e a produção anual pode chegar às 150 toneladas por hectare^[4]. A primeira colheita comercial da *Paulownia* dá-se entre os 6 e os 8 anos e não entre os 15 e os 25 anos como no caso da maior parte das árvores de “rápido crescimento”.^[6]

Esta árvore tem boa estabilidade, não se deforma, não é afectada facilmente pela humidade, é óptima para a regeneração dos solos, controla e estabiliza a erosão dos solos devido às suas profundas raízes verticais de 2 a 3 metros e combate a poluição pois as suas grandes folhas consomem o dobro de dióxido de carbono quando comparado com as folhas de outras árvores, sendo ideal para a captação de gases que danificam a camada do ozono. Também tem uma boa tolerância ao frio, é uma árvore que exige pouca água mas não cresce em zonas inférteis^[5] e requer boa luminosidade. O seu cultivo é altamente rentável,^[6,7] com uma rotatividade frequente e apresenta a vantagem de se adaptar a uma variedade de climas pois suporta temperaturas de -17°C a +45°C. Outras características também conhecidas são a resistência à decomposição e a resistência ao ataque de insectos. Esta árvore apresenta alto ponto de ignição (420 e 430°C) comparando com outras madeiras duras que vão até aos 220 e 225°C^[6].

Relativamente à madeira é um tipo de madeira consistente, de alta qualidade, baixa densidade, sem nós^[3] e o simples facto de ser um material de fonte renovável reduz os impactos ambientais causados pela sua utilização na indústria. Nos Estados Unidos está a ser plantada a *Paulownia* como substituto do pinho, já que apresenta características favoráveis ao comércio.

No caso concreto da *Paulownia fortunei*, esta possui um comprimento médio de fibra de 1.42mm^[5], tem um desenvolvimento rápido, um crescimento regular e uniforme e os resíduos lenho-celulósicos são dificilmente degradados nos processos de obtenção de pasta.

Pelas particularidades supra citadas, a *Paulownia* é uma forte candidata à produção de pasta e papel obedecendo também às exigências do mercado.

A madeira da *Paulownia* não requer uma secagem no forno, pois seca naturalmente passados 20 a 30 dias do corte (poupando-se assim os custos inerentes). Este tipo de madeira pode ser utilizada na manufacturação de moldes, de mobílias e molduras, de instrumentos musicais, de revestimento de interiores, de portas, na obtenção de biomassa ^[6], na agricultura, para a obtenção de produtos com madeira sólida ou laminados ou simplesmente como ornamento.

A “ Corporación *Paulownia* The Florest Solution”, Miami, USA, afirma que a fabricação de pasta para papel aumentou a um ritmo de 10% anual. A utilização para este fim está em pleno auge na indústria papeleira norte americana, onde se estima que uma em cada quatro árvores de *Paulownia* cultivadas é usada para esse fim. ^[6]

De acordo com o Departamento de Agricultura e da companhia mexicana Netafim este tipo de madeira processada vendia-se em Janeiro de 2002 entre 800 a 1200 dólares por metro cúbico. ^[6]

O uso desta madeira para fins energéticos tem sido estudada pela empresa Vicedex Europa que afirma que a *Paulownia* oferece uma rentabilidade média por hectare de 1000 euros por ano quando destinada a combustível, sendo este valor muito superior quando aplicada ao sector da madeira. ^[6]

Existe pouca informação, até a data, sobre a química e estrutura da madeira da *Paulownia* e processos de obtenção de pasta e papel com esta ^[8]. As poucas publicações existentes que referem a composição química são relativas às espécies *tomentosa* e *kawakamii* ^[3]. Relativamente ao híbrido em estudo neste trabalho (*Paulownia elongata*/*Paulownia fortunei* referido como *Paulownia* ao longo deste trabalho para simplificação) existem estudos anteriormente realizados que servirão de ponto de partida, como a caracterização estrutural da heteroxilana constituinte e a composição química de um extracto do híbrido.

O objectivo deste trabalho é estudar o possível potencial da madeira da *Paulownia* para a produção de pasta celulósica e de papel, identificando as condições de cozimento kraft e de branqueamento ECF e avaliando as propriedades físico-mecânicas da pasta obtidas.

Capítulo 1 – Revisão Bibliográfica

1.1- Estrutura Macroscópica da Madeira

A estrutura das árvores pode ser dividida em três grandes grupos: a coroa, que é composta pelas folhas e ramos, o tronco e as raízes.

Um tronco maduro tem várias camadas, como se pode verificar na Figura 2. A camada exterior é a casca externa ou xilema seguida pela casca interna ou floema. A casca externa é constituída apenas por células mortas que existiam na casca interna, logo é constituída por muitos componentes extractáveis, além de celulose, hemicelulose e lenhina. A casca interna fornece água e hidratos de carbono aos canais de seiva.

O câmbio é uma fina camada de tecido entre a casca interna e o borne ou alburno ou sapwood, sendo o único sítio onde existem células vivas. O borne confere estrutura e suporte para a parte de cima da árvore, a coroa, sendo uma forma de reserva alimentar e conduz água às raízes. O borne é activo fisiologicamente possuindo células de parênquima e está em continua comunicação com o câmbio e a casca interna.

No centro encontra-se o cerne ou heartwood. Estas células já cessaram a sua actividade fisiológica servindo apenas de suporte à árvore. O cerne é mais escuro que o borne porque existe deposição de resíduos orgânicos nas paredes celulares e cavidades devido à segregação de substâncias polifenólicas e é constituído por células de parênquima que são células de armazenamento com maior tempo de vida e daí ser mais resistente. Mesmo no centro da árvore existe um tecido suave denominado “pith”.^[9]

Ao fazer um corte transversal num tronco de uma árvore são visíveis anéis, como também se pode verificar na Figura 2. Estes são anéis de crescimento e ocorrem devido à mudança de estação do ano. Quando começa a primavera começa a divisão celular, no entanto, na passagem de Verão para o Outono o processo de divisão celular diminui e as células começam a perder diâmetro, as paredes ficam cada vez mais espessas e as células cada vez mais estreitas pois quando as células morrem o conteúdo citoplasmático deposita-se na parede. No Inverno o processo de divisão celular pára e assim é formado um anel de crescimento num ano. A zona de madeira mais densa e de paredes mais finas é chamada madeira de primavera. Já a zona de madeira mais espessa e parede mais grossa é a chamada madeira de Outono. Por esta razão em zonas em que os climas são mais constantes estes anéis dificilmente se distinguem.

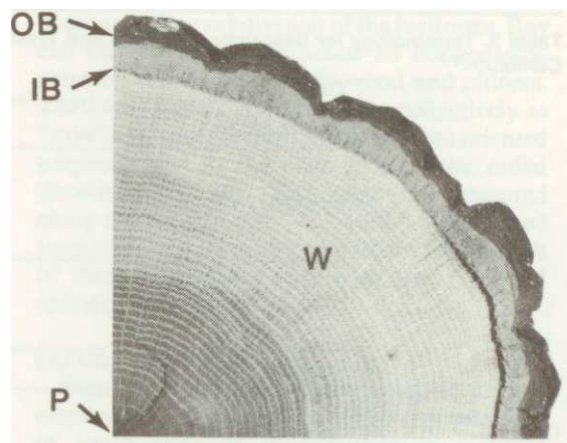


Figura 2 Corte transversal (cross section) do tronco de uma árvore onde w significa madeira, P é o “pith”, IB é a casca interna e OB é a casca externa ^[9].

A madeira é um material anisotrópico uma vez que dependendo do corte, se é transversal, (feito transversalmente ao eixo da árvore), tangencial ou longitudinal (feito paralelamente ao eixo da árvore) ou radial (no sentido do eixo da árvore), aparenta configurações diferentes. ^[10]

1.2- Estrutura de Folhosas vs Resinosas

As árvores estão classificadas em dois grandes grupos: as gimnospermas que são as softwoods ou coníferas e as angiospermas que são as hardwoods ou folhosas. As células da madeira ou fibras são diferentes consoante o tipo de árvore. ^[9] As fibras de resinosas são mais longas e são do tipo traqueídeos (90-95%). As resinosas possuem raios que são o parênquima radial e traqueídeos radiais (5-10%) e parênquima longitudinal (1-5%). Já as fibras das folhosas são libríformes e traqueídeos (40-70%), possuem vasos (20-40%), também possuem raios (5-10%) e parênquima longitudinal (5%).

As resinosas possuem traqueídeos de Outono como suporte mecânico, a condução é feita por traqueídeos de Primavera e radiais, o armazenamento é feito no parênquima radial e longitudinal e a secreção é feita por células epiteliais enquanto que nas folhosas o suporte mecânico é efectuado por fibras que são os traqueídeos e libríformes, a condução é feita por vasos, o armazenamento é efectuado no parênquima radial e longitudinal e a secreção é feita por células epiteliais. As fibras das folhosas não têm continuidade entre si, têm uma estrutura mais heterogênea e os vasos estão tão juntos que formam tubos ao longo do tronco.

As fibras são biocompósitos pois são compostas por hemicelulose e lenhina (fase contínua) e fibrilas elementares (fase descontínua). As folhosas possuem uma estrutura

da parede celular composta por uma lamela média de 0.2-2 μm , que é uma ligação entre fibras constituída essencialmente por lenhina; uma parede celular primária de 0.1-0.2 μm ; três paredes secundárias: a primeira de 0.2-0.3 μm , a segunda com 1-5 μm e a terceira com 0.1 μm ; uma parede terciária e o lúmen que é o canal central da fibra. Nos casos em que a lamela média e a parede primária se encontram agrupados denomina-se lamela média composta.

Existem “pits” ou pontuações que são membranas selectivas entre fibras adjacentes e são constituídas pela parede primária e lamela média de modo a manter a pressão equilibrada. Estas pontuações podem ser aureoladas, semi-aureoladas ou simples. ^[10]

1.3- Composição química da madeira

A madeira é composta por componentes macromoleculares, cerca de 96-98% e componentes de baixo peso molecular, cerca de 2-3%. Destes fazem parte as cinzas com 1% e os extractáveis com 2%, aproximadamente. Dos componentes macromoleculares fazem parte a lenhina e os polissacarídeos e nestes estão englobados a celulose, a hemicelulose e outros como a pectina.

No caso concreto das folhosas estas apresentam uma razão celulose/lenhina superior do que as resinosas. As folhosas são constituídas por 20-25% de lenhina e por 42-45% de celulose.

1.3.1-Celulose

A celulose é um homopolissacarídeo, composto por duas moléculas de β -D-glucopirranose (monómero) que constituem a celobiose (unidade estrutural que se repete) unidas por ligações β (1 \rightarrow 4), com grau de polimerização até 10000. A celulose tem uma estrutura cristalina e no caso da celulose I, celulose nativa, as cadeias são unidas por ligações de Van Der Waals em planos adjacentes e pontes de hidrogénio no mesmo plano. No caso da celulose II, celulose regenerada, esta encontra-se ligada por pontes de hidrogénio entre planos adjacentes e no mesmo plano, sendo esta, portanto mais estável, Figura 3. A celulose II tem um arranjo anti-paralelo, isto é, os terminais redutores estão orientados em sentido contrário e a celulose I tem um arranjo paralelo ou seja, os terminais redutores da celobiose estão orientados no mesmo sentido. ^[10]

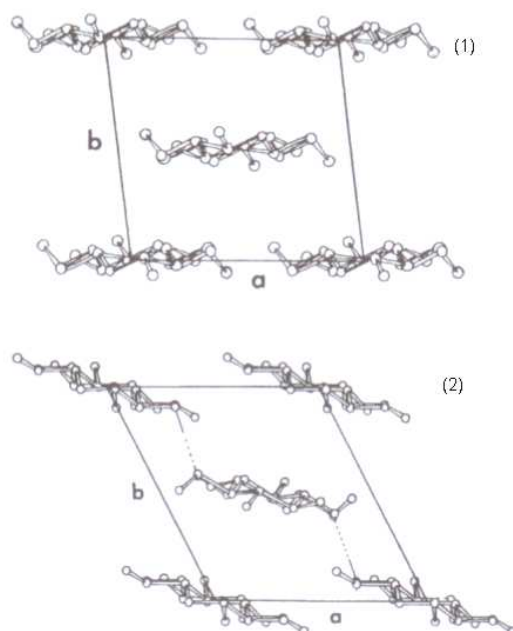


Figura 3 Representação da celulose I com ligações de Van der Waals entre planos adjacentes (1) e da celulose II, com pontes de hidrogénio entre planos adjacentes e no mesmo plano (2).^[10]

A celulose organiza-se em fibrilas elementares e em microfibrilas. Cada microfibrila tem várias fibrilas elementares (3 a 5) e estas por sua vez são constituídas por moléculas de celulose. Na célula unitária de celulose cristalina temos quatro unidades de glucose.

A parede celular fibrosa está organizada no sentido do eixo da fibra assim, quando se corta a madeira, deve-se cortar no sentido do eixo da fibra para não se perder as suas propriedades (sentido radial). A celulose tem zonas amorfas que lhe permitem ser hidrofílica. No entanto também possui zonas cristalinas e a sua intumescência dá-se inter e intrafibrilas. Pelo facto da cristalinidade ser importante definiu-se um grau de cristalinidade que dá a proporção mássica da fase cristalina face ao total. A percentagem de cristalinidade da celulose é de 65-75% nas pastas e a cristalinidade da celulose nativa é de 50-65%.

A interacção com água é um aspecto muito importante já que o facto da celulose ter zonas amorfas faz com que seja instável à humidade. A intumescência com soluções alcalinas também é um factor importante uma vez que a celulose aumenta de volume, mas só até certo ponto devido ao elevado número de moléculas de água que ficam dentro da fibra, ocorrendo o processo de osmose. A celulose também é solúvel em solventes que não envolvem a derivatização como por exemplo em dimetilacetamida em cloreto de lítio.

1.3.2- Hemiceluloses

As hemiceluloses são polissacarídeos não celulósicos formados por monossacarídeos como pentoses, hexoses, ácidos hexenurónicos e deoxi-hexoses, podem ser lineares ou ramificadas, são amorfas, têm um grau de polimerização relativamente baixo e tal como a celulose funcionam como suporte nas paredes celulares. Estão divididas em dois grandes grupos: as pentosanas e as hexosanas. A cadeia principal das pentosanas é constituída essencialmente por xilose ou arabinose e a cadeia principal das hexosanas é constituída por glucose, manose ou galactose. As xilanas nas folhosas e nas resinosas são diferentes na quantidade e na estrutura. As pentosanas são mais abundantes nas folhosas enquanto que as hexosanas são mais abundante nas resinosas.

A xilana existente nas folhosas é a O-acetil-4-O-metilglucurono- β -D-xilana também conhecida como glucoronoxilana. Contribui com 15% a 30% de peso da madeira e apresenta um grau de polimerização de 200. A cadeia principal é ramificada e constituída por unidades de β -D-xilopiranoose unidas por ligações $\beta(1\rightarrow4)$. Algumas unidades de xilose estão acetiladas nos carbonos 2 ou 3 e existe ramificação com o ácido 4-O-metil- α -D-glucurónico por ligações $\alpha(1\rightarrow2)$. A proporção de Xyl:GlcA:Ac é de 10:1:5-6. Como o terminal redutor desta xilana é a D-xilopiranoose a xilana é estável em meio alcalino. ^[10,11]

Nas folhosas as ligações glicosídicas entre as unidades de xilose são facilmente hidrolisadas por ácidos, no entanto as ligações entre os grupos de ácidos urónicos e a xilose são muito resistentes. Os grupos acetilo são facilmente clivados num meio alcalino formando o grupo acetato e também podem ser lentamente hidrolisados a ácido acético. ^[8]

As galactoglucomananas são a principal hemicelulose nas resinosas, contribuindo com cerca de 20% de peso da madeira e apresentam um grau de polimerização de 100, sendo a sua cadeia principal constituída por β -D-glucopiranoose e unidades de β -D-manopiranoose unidas por ligações $\beta(1\rightarrow4)$. ^[10,11]

As galactoglucomananas podem ser divididas em duas fracções com diferente teor de galactose. A fracção com menor teor de galactose contém uma razão de galactose: glucose: manose de 0,1:1:4. A fracção com maior conteúdo de galactose tem uma razão de galactose: glucose: manose de 1:1:3. A fracção com menor teor de galactose é denominada de glucomanana. ^[10]

A O-acetil-galactoglucomanana é a principal glucomanana das resinosas com cadeia principal constituída por β -D-glucopirranose e unidades de β -D-manopirranose unidas por ligações β (1 \rightarrow 4). As ramificações são constituídas por grupos acetilo aleatoriamente nas unidades de glucose e de manose e também existe a α -D-glucose. As proporções são de 3:1:0,1:1 de man: glc: gal: ac. ^[10]

As resinosas também possuem outras hemiceluloses como a arabinoglucuronoxilana, cerca de 7-10% de peso de madeira com grau de polimerização de 100. As xilanas de resinosas não são acetiladas. Outros polissacarídeos existentes são a amilose e a amilopectina, tanto nas resinosas como nas folhosas. ^[10,11]

Relativamente às folhosas estas também possuem glucomananas mas em muito menor quantidade do que as resinosas, cerca de 2-5%, não são ramificadas mas são acetiladas. As ligações entre as unidades de manose nas glucomananas de folhosas são facilmente despolimerizadas em condições ácidas. ^[10]

1.3.3-Lenhina

A lenhina é uma estrutura macromolecular reticulada constituída por unidades derivadas de fenilpropano que confere coesão à estrutura fibrosa no tecido vegetal. Existe essencialmente nas paredes celulares, apresenta uma massa molecular média de 1000 a 10000, conforme a sua origem e apresenta grau de polimerização de 5 a 50.

Existem três tipos de precursores da lenhina, também chamados de álcoois cinamílicos: o álcool p-cumarílico que são unidades de p-hidroxifenilpropano (H), o álcool coniferílico que são unidades de guaiacilpropano (G) e o álcool sinapílico que são unidades de siringilpropano (S). Estas unidades não estão igualmente distribuídas nas árvores de resinosas e folhosas. As resinosas são mais homogêneas relativamente à lenhina e possuem mais unidades do tipo G. Estas unidades são menos reactivas que as S e apresentam uma maior facilidade de acoplamento. Já as folhosas possuem diferentes lenhinas nas diferentes zonas da parede celular com maior concentração na lamela média e maior quantidade ou teor na parede celular, logo apresenta maior complexidade. A lenhina predominante das folhosas é do tipo S e G, logo as folhosas são mais reactivas uma vez que possuem maior número de ligações C-O-C (ligações éter). A lenhina nas folhosas é menos condensada, o que diminui o acoplamento e possui 2/3 de unidades de lenhina eterificadas enquanto que nas resinosas metade são eterificadas.

Na Figura 4 estão apresentadas as ligações mais comuns entre as unidades de fenilpropano (β -O-4, α -O-4, β -5, 4-O-5, 5-5, β -1 e β - β) e suas abundâncias relativas nas folhosas e nas resinosas. ^[11]

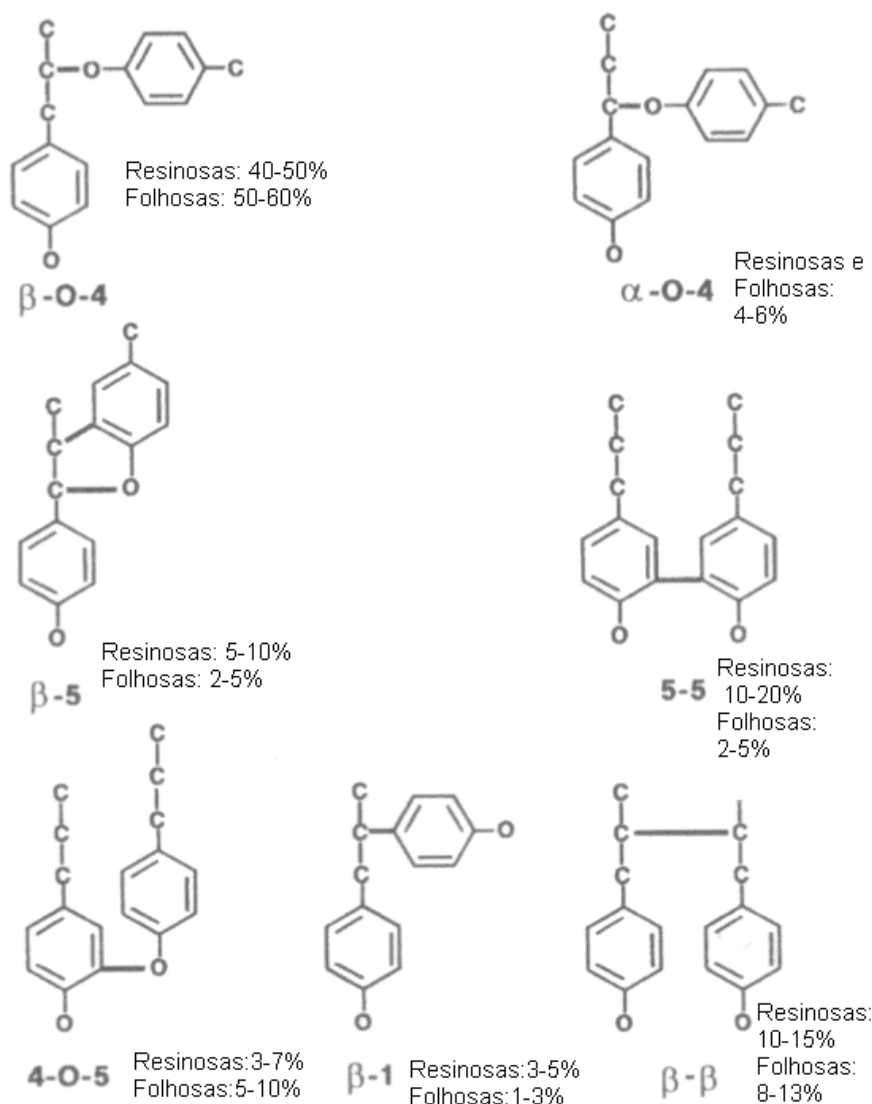


Figura 4 As ligações mais comuns das unidades precursoras de fenilpropano da lenhina e sua abundância nas folhosas e resinosas. ^[10]

1.3.4- Componentes extractáveis e casca

Os componentes extractáveis são componentes não estruturais da madeira, essencialmente de natureza extracelular como secreções, também presentes nas células de parênquima, com baixo peso molecular e representam 1-5% do peso da madeira. Estão divididos em grandes famílias como os compostos terpénicos, fenólicos e lípidos.

Na casca está presente a cortiça, que é uma camada exterior ao câmbio, representa 10-20% do peso de uma árvore e de estrutura morfológica complexa.^[10]

1.4- Composição química do híbrido *Paulownia elongata*/ *Paulownia fortunei*

O híbrido em estudo é o híbrido de *Paulownia elongata* com *Paulownia fortunei*. Existem estudos anteriormente feitos, no ano de 2005, com extractos de madeira em diclorometano onde se verificou uma análise quantitativa da composição química. O extracto é em grande parte constituído por ácidos gordos e esteróis e uma parte menos significativa constituída por álcoois gordos.^[3]

Verificou-se que o extracto de diclorometano do híbrido de *Paulownia* em questão é composto maioritariamente por “sesamin” e “paulownin” com 2533.5 mg de composto por kg de madeira seca; β -sitosterol com 949.5 mg de composto por kg de madeira seca e ácido hexadecanóico com 127.2 mg de composto por kg de madeira seca, como se pode verificar na Tabela 1. O “sesamin” é um ligando comum que se pode encontrar com o “paulownin” nas árvores *Paulownia kawakamii* e *P.tomentosa*.

Além da celulose, como componente principal da madeira de *Paulownia elongata*/ *Paulownia fortunei* também está presente em grande quantidade a xilana como hidrato de carbono constituinte que vai determinar as propriedades físicas, o rendimento da pasta celulósica, os parâmetros e o processo químico a usar.^[4] Este híbrido possui um relativamente baixo teor de holocelulose, Tabela 2, o que pode ser explicado pela alta solubilidade em água dos mono-oligosacarídeos e polissacarídeos solúveis em água. Estes são constituídos essencialmente por glucose, galactose, manose e arabinose. Quanto à galactose, à arabinose e à ramnose só existem na forma de vestígios e não se encontrou xilose.^[4]

Ao analisar a xilana isolada deste mesmo híbrido, verificou-se que esta continha principalmente xilose, resíduos de ácidos urónicos, uma pequena porção de glucose e manose e vestígios de galactose, arabinose e ramnose. No entanto, a presença de galactose e manose pode ser indício de contaminação da xilana com glucomanana.^[4]

No que respeita à análise estrutural confirmou-se que a xilana presente na *Paulownia* é uma heteroxilana com uma cadeia principal $[\rightarrow 4)\text{-}\beta\text{-D-Xylp-(1}\rightarrow]$ e é ramificada em O-2 com um terminal de ácido 4-O-metil- $\alpha\text{-D-glucurónico}$. Ou seja, a xilana é do tipo O-acetil-4-O-metilglucurono- $\beta\text{-D-xilana}$, como se pode verificar na Figura 5, e menos de 10% dos resíduos terminais de ácido glucurónico da heteroxilana não estão metilados. Existe distribuição aleatória de grupos acetilo (O-Ac) e de ácidos

metilglucurônicos (MeGlc pA) na estrutura principal e resíduos de O-Ac não uniformes. Uma porção dos xilo-oligosacarídeos da xilana não contém MeGlc pA e estes xilo-oligosacarídeos têm baixos graus de acetilação ($D_s=0.2-0.3$), sendo que algumas

Tabela 1 Composição química do extracto de diclorometano do híbrido *Paulownia elongata* e *Paulownia fortunei*^[3]

Composto	Abundância (mg de composto/kg de madeira seca)
Glicerol	83,4
1-Hexadecanol	15,7
Ácido hexadecanóico	127,2
Ácido trans-ferúlico	9,1
Z-9-Octadeceno-1-ol	20,3
1-Octadecanol	9,3
Ácido 11-trans-octadecenóico	vestígios
Ácido octadecanóico	22,3
Ácido nonadecanóico	4,4
Ácido eicosanóico	32,1
Ácido heneicosanóico	13,7
Ácido docosanóico	6,8
Ácido tricosanóico	7,4
Ácido tetracosanóico	15,6
Ácido hidroxitricosanóico	6,0
“Sesamin” e “Paulownin”	2533,5
Campestrol	87,7
Estigmasterol	57,3
β -Sitosterol	949,5
β -Sitostanol	vestígios
Número total identificado	4264,4

Tabela 2 Composição química do híbrido *Paulownia elongata* e *Paulownia fortunei*^[4]

Componente da madeira	Quantidade na madeira, % m/m
Holocelulose	60,5
Lenhina	23,6
Celulose (Kürschner e Hoffer) ^a	38,9
Extractáveis (acetona)	2,7
Cinzas	0,4
Polissacarídeos solúveis em água	9,7
Análise de açúcares	
Rha	1,6
Ara	1,0
Xyl	18,0
Man	2,1
Gal	4,4
Glc	36,6
UA (como ácido galacturónico)	5,0

^a Sem correcção das pentosanas residuais

porções não contém substituintes mas os xilo-oligosacarídeos que contém resíduos de MeGlpA apresentam um grau de substituição maior (DS=0.6-1.0). Resumindo, é uma xilana muito heterogênea, como de pode verificar na Figura 5, devido à sua origem e biossíntese específica da célula^[4].

As unidades de xilopirranose mais frequentemente acetiladas são a 2-O-acetil (23 mol %) seguidas pelos resíduos de 3-O-acetil (17mol%). A proporção de resíduos de 2,3-di-O-acetil é baixa (7 mol%) mas a quantidade de $[\rightarrow 4) [4\text{-O-metil-}\alpha\text{-D-GlcpA-(1}\rightarrow 2)] [3\text{-O-Ac}]\text{-}\beta\text{-D-Xylp-(1}\rightarrow]$ e de $[4\text{-O-metil-}\alpha\text{-D-GlcpA-(1}\rightarrow]$ significa que a maior parte das unidades de $\beta\text{-D-Xylp}$ ramificadas a O-2 com resíduos de MeGlc pA estão acetiladas em 3-O, o que está de acordo com as conclusões previamente estabelecidas para as heteroxilanas isoladas de outras angiospérmicas. ^[4]

O grau de acetilação da heteroxilana da *Paulownia* é semelhante ao grau de acetilação do *Eucalyptus*, *Populus* e *Acácia* (com grau de acetilação de DS=0.58-0.61) e é mais elevado do que o grau de acetilação da *Bétula* e de *Fangus* (DS=0.4). A frequência de substituição da cadeia principal com MeGlcA (Xylp: (MeGlcA+GlcA))(20:1) é semelhante ao encontrado para a *Bétula* e *Fangus* (Xylp:MeGlcA) (15-18:1) e mais baixo que no *Eucalyptus*, *Populus* e *Acácia* (Xylp:MeGlcA)(10-11:1). A *Paulownia* tem uma particularidade que a difere das outras angiospérmicas, esta particularidade é a frequência de acetilação das unidades de xilopiranosose em O-2. [4]

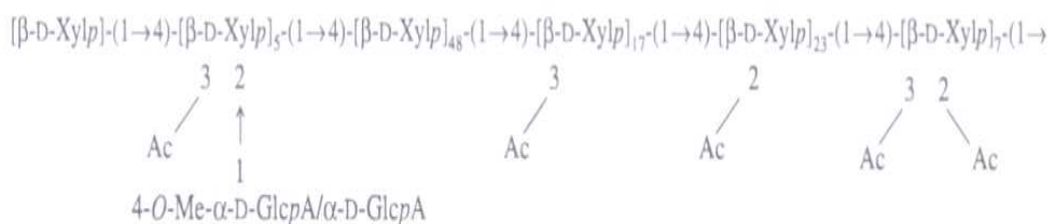


Figura 5 Representação estrutural da xilana constituinte do híbrido *Paulownia elongata* e *Paulownia fortunei*.^[4]

3. A composição da heteroxilana do híbrido em questão está apresentada na Tabela

Tabela 3 Resultados da análise de açúcares neutros do híbrido *Paulownia elongata* e *Paulownia fortunei*^[4]

Monossacarídeo	% (m/m) na heteroxilana
Rha	0,4
Fuc	-
Ara	0,1
Xyl	87,0
Man	3,0
Gal	1,0
Glc	2,5
UA ^a	6,0

^aTodos os tipos de unidades uronosil (UA) foram calculadas como MeGlc pA

1.4.1- Dados prévios da *Paulownia fortunei*

Relativamente à *Paulownia fortunei* também foram realizados estudos prévios a este trabalho que demonstraram que as características químicas deste tipo de madeira são similares a outras matérias primas usadas no processo de obtenção de pasta, no que respeita a holocelulose, lenhina, glucana, xilana, arabinana e nos grupos acetilo, o que faz da *Paulownia fortunei* uma boa matéria prima para o fabrico de pasta e papel. Deste estudo conseguiu-se obter a composição química da *Paulownia fortunei* e compará-la com o *E. globulus* como referência. Note-se que estes resultados, anteriormente obtidos a este trabalho, podem ser influenciados pelo clima e disponibilidade de água. A metodologia usada para a obtenção destes resultados é diferente da usada na madeira de referência. A *Paulownia* tem valores mais baixos de holocelulose e glucanas em relação ao *E. globulus*. Existe um pouco mais de lenhina na *Paulownia* e a xilana, a arabinose e os grupos acetilo apresentam valores relativamente próximos dos do *Eucalyptus*.^[5,12]

1.5-Processos de cozimento de pasta

As indústrias transformadoras de madeira são a indústria de pasta e papel, a indústria de biocompósitos, a indústria de hidrólise de madeira e a indústria dos produtos extractáveis e de pirólise da madeira.

Na indústria de papel o objectivo é a transformação de madeira em pasta celulósica para a produção de papel. A classificação de pastas celulósicas varia consoante o tipo de cozimento ou obtenção da pasta, dependendo se a pasta é obtida por processos químicos ou mecânicos. As pastas químicas apresentam 35-65% de rendimento e podem ser obtidas pelo sulfito ácido, pelo bisulfito, pelo método de kraft ou

da soda. O objectivo do cozimento obtido por processos químicos é degradar e dissolver a lenhina mantendo a celulose e as hemiceluloses praticamente intactas na fibra. Na prática, este método remove a maior parte da lenhina, mas também dissolve alguma parte das hemiceluloses e da celulose, razão do seu baixo rendimento quando comparado com os métodos mecânicos de obtenção de pasta.

As pastas semi-químicas com rendimentos maiores, de 70%-85%, podem ser obtidas pelos processos sulfito neutro e soda. Este tipo de obtenção de pasta combina os métodos químicos e mecânicos. As aparas são parcialmente cozidas com químicos e a parte final do cozimento é realizada mecanicamente, muitas vezes recorrendo a discos refinadores.

As pastas químico-mecânicas ou químico-termo-mecânicas têm um rendimento de 85%-95%, não são fáceis de obter por ser necessária muita energia, sendo o único processo da sua obtenção o processo do sulfito de sódio.

Também existem as pastas mecânicas ou termomecânicas. O processo de obtenção destas pastas envolve a fibrilação das aparas de madeira entre os discos rotativos do refinador. Os processos mecânicos de obtenção de pasta têm a vantagem de se obter um elevado rendimento, mas requerem muita energia. As pastas obtidas formam um papel altamente opaco com boas propriedades de impressão, mas a folha é fraca e descolora facilmente quando exposta à luz. Para atingir a força adequada da folha é necessário adicionar fibra longa de pasta química. Este processo tem um rendimento de 93%-97%. Os rendimentos acima mencionados estão relacionados com a quantidade de lenhina e um maior rendimento significa maior lenhina que as pastas contêm denominando-se rendimento de pasta.

Existem vários tipos de cozimento de pastas químicas a nível industrial, consoante o meio em que se cozem. Quando o cozimento ocorre em meio ácido o processo é o sulfito ácido ou bissulfito. Mas quando ocorre em meio alcalino o cozimento pode ser o kraft ou os menos comuns como a soda e o sulfito alcalino. Cerca de 85%-90% das pastas obtidas industrialmente são obtidas pelo processo de kraft, e os restantes 10%-15% são obtidos pelo método do sulfito.

Existem passos comuns a qualquer tipo de indústria: primeiro dá-se o abate de árvores na floresta, cortam-se os troncos, transportam-se os troncos para o parque de madeiras onde mais tarde se prepara a madeira e no caso da indústria papelreira dá-se o descasque da madeira, corta-se os toros que vão para o destroçador, crivam-se as aparas e armazenam-se as aparas em pilhas. ^[13]

1.6- Processo de kraft ou processo ao sulfato

O processo de kraft consiste no cozimento das aparas numa solução de hidróxido de sódio e de sulfureto de sódio denominada licor de cozimento. Esta solução com propriedades alcalinas provoca a fragmentação da lenhina em segmentos mais pequenos que são solúveis no licor de cozimento. É também denominado processo ao sulfato porque se adiciona sulfato de sódio ao longo do processo.^[13] Com este processo obtêm-se pastas que permitem obter um papel forte, no entanto são pastas escuras, com tonalidade castanho-escuro. Os gases que se libertam deste processo têm sido alvo de preocupação ambiental uma vez que são compostos de enxofre. Pelo processo de kraft pode-se obter rendimentos maiores ou menores consoante o destino da pasta, por exemplo, para papéis de escrita usa-se pasta com menor rendimento, por serem as pastas com menor teor de lenhina.

Comparando as vantagens e desvantagens de dois dos maiores processos de obtenção de pasta, que são o processo em questão e o processo ao sulfito, anteriormente referido, verifica-se que processo de kraft produz uma pasta muito forte, mais forte do que a pasta obtida pelo processo do sulfito; pode ser usado para uma grande quantidade de espécies de madeira; é tolerável à casca da madeira e é um processo cíclico com recuperação de químicos. As desvantagens residem no facto de não produzir uma pasta tão branca como no processo ao sulfito. Ao ser mais difícil alcançar um branqueamento, o que leva a um maior investimento tanto de químicos, como monetário, o rendimento da pasta branqueada não é tão grande como aquele que se obtém pelo processo ao sulfito sendo também mais difícil a sua refinação.^[13,14]

1.6.1- O cozimento kraft

O processo global de kraft inicia-se com o cozimento das aparas. Este cozimento realiza-se num digestor que pode ser descontínuo ou contínuo. As aparas devem estar impregnadas com licor branco e o conteúdo do digestor deve ser aquecido até uma temperatura previamente estabelecida através de um permutador de calor, havendo o cuidado de libertar os gases existentes de modo a controlar a pressão.^[13]

O cozimento demora cerca de 1h a 1,5h nas folhosas e 2h ou mais nas resinosas, atingindo-se a temperatura máxima que varia consoante a espécie a ser cozida e a pressão é de cerca de 5-8 bar. O pH do licor branco é de 14. A variação de temperatura

do cozimento é de 155°C-175°C. No caso das folhosas a temperatura é cerca de 150°C-160°C e no caso das resinosas é de 170°C-175°C.

Depois do digestor os conteúdos vão para um tanque de descompressão onde as aparas cozidas são desintegradas em fibras. Os vapores resultantes são condensados num permutador de calor onde se aquece a água para posterior lavagem da pasta.

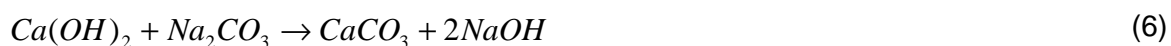
Em meio industrial, no cozimento contínuo, as aparas vão para um tanque onde o ar e os não-condensáveis são limpos. As aparas pré-aquecidas e o licor branco entram num digestor contínuo, que está a uma temperatura intermédia (115°C-120°C), de modo a permitir uma penetração uniforme do licor nas aparas e diminui a quantidade de aparas não cozida. A pasta cozida é separada do licor residual em lavadores. Da lavagem da pasta obtém-se pasta crua e o licor negro resultante com 12% a 15% de sólidos segue para os evaporadores de modo a se obter um licor negro mais forte, com 70% a 75% de sólidos adicionando-se Na_2S , e segue posteriormente para a caldeira de recuperação, como está esquematizado na Figura 6. ^[13]

O objectivo da caldeira de recuperação, como o próprio nome indica, é recuperar os reagentes reduzindo os compostos de enxofre oxidados, que estão nos sólidos queimados, a sulfito. O licor negro depois de sair do evaporador vai ser processado da seguinte maneira: dá-se a queima do licor negro na caldeira de recuperação de modo a formar um “smelt” inorgânico com Na_2CO_3 e Na_2S ; este “smelt” é dissolvido em água de modo a formar o licor verde. O licor verde vai para um caustificador, passa por um clarificador de licor branco e por um forno de cal de modo a formar licor branco que será usado no próximo ciclo. ^[13]

Dentro da caldeira de recuperação ocorrem os seguintes processos:



No caustificador ocorre:



Já dentro do forno de cal:



Como visão geral pode-se resumir o processo global como ilustra a Figura 6.

1.6.2- Etapas do cozimento

No cozimento kraft o licor de cozimento é constituído por NaOH e Na₂S, como referido anteriormente, sendo as espécies químicas activas no licor o HS⁻ e o OH⁻ que resultam da reacção do NaOH e Na₂S em água. Os equilíbrios químicos envolvidos são:



O processo de cozimento de aparas kraft envolve reacções heterogéneas que podem ser resumidas em cinco fases:

- Transporte de OH⁻ e HS⁻ do seio do licor para a superfície da apara;
- Difusão dos iões para o interior da apara;
- Reacção química;
- Difusão dos produtos de reacção até ao exterior da apara;
- Transporte dos produtos de reacção até ao seio do licor.

O cozimento de kraft tem uma cinética constituída por três fases:

- Fase inicial;
- Fase principal;
- Fase residual.

Na fase inicial a temperatura sobe. É uma fase relativamente lenta limitada pela difusão dos reagentes nas aparas, a temperatura é inferior a 140°C e a energia de activação (E_a) da deslenhificação ao longo desta etapa é cerca de 40-50 KJ/mol. Na fase principal a temperatura é a temperatura final de cozimento. É uma fase relativamente rápida, a energia de activação é de 130-150 KJ/mol e a deslenhificação é controlada pela reacção química. Por fim, temos a fase residual que é muito pouco selectiva e também é limitada pela reacção química. A temperatura é a temperatura final de cozimento, a energia de activação é de 90 -120 KJ/mol.

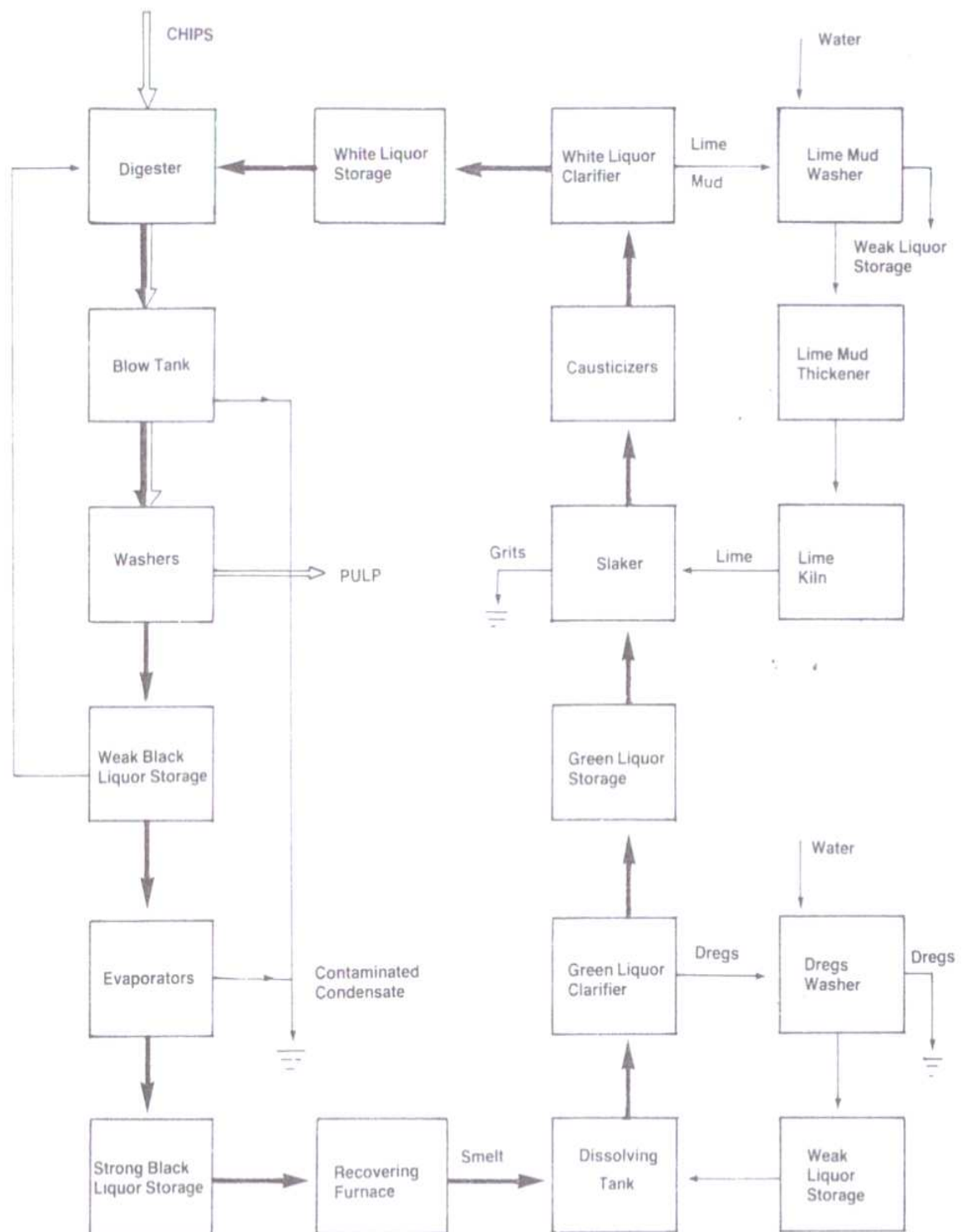


Figura 6 Flowsheet do processo kraft. ^[13]

1.6.3- Remoção dos componentes da madeira durante o cozimento

Relativamente à lenhina na fase inicial consegue-se remover 20%-30% de lenhina. Na fase principal remove-se até 60% de lenhina, ou seja, nesta fase a sua remoção é mais acentuada onde a cinética de remoção de lenhina pode ser descrita como de primeira ordem. Na fase residual remove-se cerca de 5% de lenhina.^[13]

A percentagem de hemiceluloses durante o cozimento kraft é reduzida para cerca de 30% mas ao longo do processo estabilizam e o cozimento deve ser interrompido nesta fase antes que a percentagem de hemiceluloses removidas diminua novamente, o que iria prejudicar a qualidade da pasta obtida.^[13]

A celulose existe em cerca de 41% e degrada-se em cerca de 3%-5% na fase inicial, ficando estável nas fases seguintes. A pouca perda de celulose pode ser explicada pela pouca acessibilidade dos iões hidroxilo ao interior da região cristalina da celulose. Assim, ao longo do cozimento, aumentando a quantidade de lenhina dissolvida, diminui a quantidade de polissacarídeos dissolvidos o que faz aumentar a selectividade. No final do cozimento o rendimento da pasta kraft é de 53%, constituído essencialmente por celulose.^[13]

Ao longo de todo o processo de cozimento kraft, é eliminada cerca de 95% de lenhina e o cozimento está completo quando se atinge um teor de lenhina de 4%-5% para as resinosas e de 2%-3% para as folhosas, na fase principal da deslenhificação.^[13] O rendimento em pasta das folhosas é cerca de 45%-55%.

1.6.4- Reacções químicas durante o cozimento kraft

A lenhina presente nas aparas é partida em fragmentos pelos iões presentes no licor de cozimento, OH^- e pelo SH^- . Na fase inicial a lenhina sofre ruptura das ligações α -O-4. Estas ligações quebram originando unidades de lenhina com grupos fenólicos livres mais reactivos. As hemiceluloses nesta fase dissolvem-se e há eliminação de grupos acetilo. Os polissacarídeos sofrem as reacções de “peeling” e “stopping”. O processo de peeling consiste na clivagem da ligação glicosídica e migração de ligações de forma a originar uma dupla e no “stopping” dá-se um bloqueio devido à eliminação do hidroxilo do carbono três. Para estes dois fenómenos ocorrerem é essencial que exista um grupo carbonilo na posição β relativamente à ligação glicosídica, como se pode verificar na Figura 7.

Na fase principal a lenhina sofre ruptura das ligações β -O-4 formando unidades de lenhina com grupos fenólicos e quebras das ligações metoxilo Ar-OCH₃. A clivagem das ligações β -O-4 ocorre em presença de HS⁻ e OH⁻, embora o ataque se dê primeiro com o OH⁻ pois é um nucleófilo mais forte, ocorrendo inicialmente a clivagem da ligação α -O-R, com formação da metilenoquinona, seguida de um ataque nucleófilo que origina a quebra das ligações β -O-4 formando um episulfureto que mais tarde é libertado formando uma ligação dupla, como se pode verificar na Figura 8.

Também ocorre clivagem do grupo metoxilo da lenhina pelo ataque nucleófilo do HS⁻, conduzindo à formação de mercaptanos e de grupos fenólicos sem o grupo metilo como se pode ver na Figura 9.

Quando se atinge a temperatura máxima de cozimento, a lenhina sofre dois processos competitivos que são a deslenhificação ou despolimerização ao mesmo tempo a recondensação. Os fragmentos de lenhina são alvo de reacções de condensação, tanto com ela própria como com a lenhina não dissolvida. A lenhina condensada torna-se mais difícil de remover das fibras, o que pode escurecer a pasta, dificultar a lavagem e posterior branqueamento. O ião HS⁻ reduz as reacções de condensação bloqueando os grupos reactivos, como o OH.

Ainda na fase principal, relativamente às hemiceluloses, estas sofrem hidrólise alcalina das ligações glicosídicas, seguida de “peeling” e “stopping”.

Na fase residual a lenhina condensa e dá-se também a hidrólise alcalina das ligações glicosídicas, levando a libertação de um açúcar seguida de “peeling” e “stopping”.

Cerca de 90% de extractáveis são removidos durante o cozimento. Os ácidos

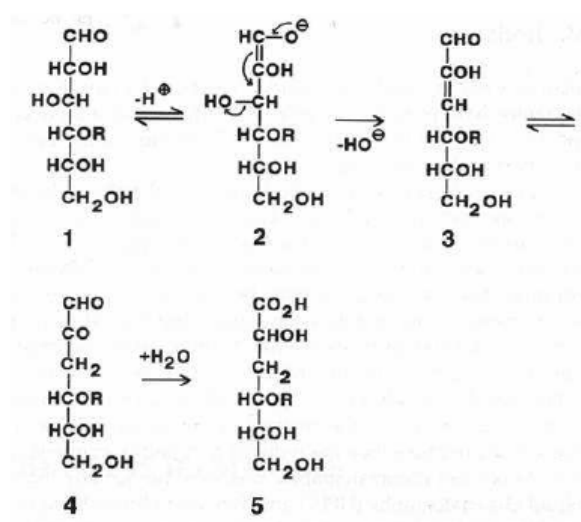


Figura 7 Representação esquemática do processo de “peeling” e de “stopping”.

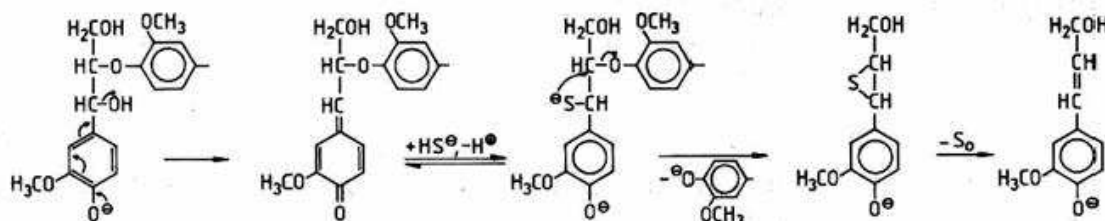


Figura 8 Clivagem das ligações β -O-4 em unidades fenólicas, em meio alcalino, na presença de OH^- e HS^- .

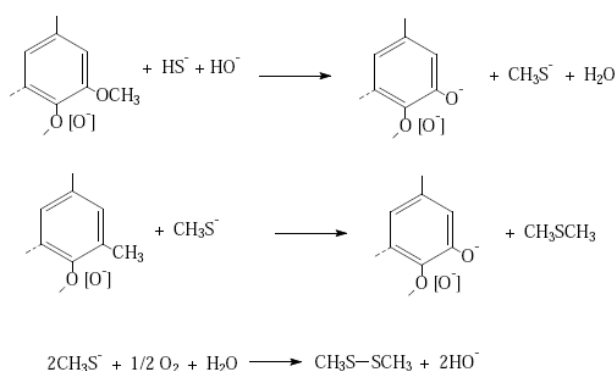


Figura 9 Formação dos compostos de enxofre, os mercaptanos, a partir da lenhina por clivagem do grupo metoxilo, em meio alcalino

gordos e ácidos resínicos formam sais de sódio e são removidos mais tarde do licor residual. Os compostos terpénicos voláteis são removidos do vapor durante o cozimento.

O maior rendimento das folhosas no processo de kraft pode ser explicado pelo tipo de hemiceluloses mais abundante nas resinosas e nas folhosas e também pelo tipo e quantidade de lenhina. Em meio alcalino as glucomananas degradam-se mais do que as glucuronoxilanas, o que significa que as folhosas possuem maior rendimento neste tipo de cozimento do que as resinosas. Sendo as glucomananas mais susceptíveis de sofrer “peeling”, cerca de $\frac{3}{4}$ são dissolvidas, o que não acontece com as glucuronoxilanas, porque no terminal redutor não existe um grupo carbonilo, o que já é condição suficiente para não ocorrer “peeling”. A lenhina também contribui para este facto, porque além das resinosas apresentarem uma maior quantidade de lenhina, como já foi referido, a lenhina das resinosas é do tipo G, o que conduz a uma maior recondensação. Logo, as resinosas exigem maiores temperaturas de cozimento, maiores tempos de cozimento e maior carga alcalina.^[13]

1.6.5- Parâmetros de Controlo

As variáveis que afectam o cozimento kraft são a natureza da madeira, a espessura das aparas, a sulfidez e a carga alcalina.

O controlo geral da força do licor verde, ou seja, a concentração T.T.A. ou “ Total Titrable Alkali ”que é definido como a concentração total de NaOH, Na₂S e Na₂CO₃ é muito importante no ciclo do licor. Uma elevada concentração aumenta os químicos a base de soda, o que irá influenciar o aumento do nível da operação e prevenir interrupções. Mas, uma baixa concentração melhora a eficiência da caustificação, assegurando que uma baixa concentração de Na₂CO₃ será mantida ao longo do ciclo.

É necessário ter parâmetros de controlo do licor de cozimento, que são diferentes consoante a espécie que se está a tratar ou a natureza da madeira, esses parâmetros são:

- Alkali Activo (A.A.) que é a soma da concentração de NaOH com Na₂S, expresso em g/L como Na₂O;
- Alkali total (A.T.) que é a soma da concentração dos constituintes alcalinos determinados por titulação de uma amostra de licor com um ácido forte, [Na₂S]+ [NaOH]+ [Na₂CO₃].
- Alkali Efectivo (A.E.) que é a soma de ½ [Na₂S] com [NaOH], em g/L, expresso como Na₂O;
- Sufidez ou Índice de Sulfureto traduzido pelo quociente da concentração de Na₂S pelo Alkali Activo multiplicado por 100;
- Hidromódulo (h) que é o volume de licor (L) dividido pela massa de madeira (kg);
- Actividade definida como a concentração de Na₂S e NaOH divididas pelo alcali total;
- Consistência traduzida pelo quociente entre a massa de pasta seca (kg) e a massa em suspensão (kg);
- Factor H que fornece informação da combinação de tempo e de temperatura numa única variável. É o integral da velocidade relativa da deslenhificação em ordem ao tempo (equação 10).

$$H = \int_0^t kr dt = \int_0^t \exp\left(43,2 - \frac{16113}{T}\right) dt \quad (10)$$

Quando se traça o gráfico da velocidade de reacção com o tempo de cozimento em horas (eixo das abcissas) a área abaixo da curva é definida como o factor H, que é muito útil quando a temperatura varia ao longo do cozimento.

Os parâmetros principais que dão informação da qualidade da pasta são dois:

- O índice kappa indica o teor de lenhina residual (Lr) na pasta e a quantidade de ácidos hexenurónicos (HexA), equação 11, ou seja, dá uma indicação do grau de deslenhificação da pasta e da maior ou menor facilidade do seu branqueamento.

$$k = Lr + 0,086HexA \quad (11)$$

- A viscosidade intrínseca que dá indicação da degradação da pasta, uma vez que quanto menor for este valor maior é a degradação da pasta.^[13]

As folhosas têm condições processuais diferentes das resinosas e neste trabalho vai-se considerar como ponto de partida as condições processuais das folhosas, uma vez que a *Paulownia* é uma folhosa.

1.6.6-Condições processuais das folhosas

A espessura óptima da apara no cozimento deve ser de 3-5mm. As aparas devem ter uma espessura óptima para permitir a difusão dos reagentes na apara e diminuir a percentagem de apara não cozida. No entanto, abaixo de uma certa espessura os benefícios não justificam o tratamento adicional e a energia requerida, porque produzem pastas mais fracas, com menor rendimento e maiores consumos de alcali activo e alcali efectivo.

No caso concreto das folhosas:

- A carga alcalina é de 14%-16%;
 - O alcali activo é de 12 a 18 g/L;
 - O alcali efectivo é de 10,5-15,3g/L;
 - O índice de sulfidez é de 25%-30%;
 - O hidromódulo deve estar entre 3,4-4 L/kg;
 - O índice kappa é de 12-22;
 - O factor H situa-se entre 400-800, estando no caso do *E. globulus* entre 400-600.
- A viscosidade da pasta crua de *E. globulus* está entre os 1200-1350 cm³/g e depois de branqueada é de 1000-1100 cm³/g.

O rendimento da pasta kraft é de 52%-55% para um índice kappa de 12-15 para o *E. globulus* e o teor de lenhina situa-se entre os 2% a 3%.

Durante o cozimento alcalino das folhosas, 70% da quantidade existente de ácido 4-O-metilglucurónico presente nas xilanas transforma-se em ácido hexenurónico, enquanto que nas resinosas 100% da quantidade existente de ácido 4-O-metilglucurónico é convertido em ácido hexenurónico. Este facto é explicado, não só porque as folhosas possuem maior quantidade de xilanas mas também devido às condições drásticas que as resinosas exigem. No cozimento kraft das resinosas o alcali activo é de 22 g/L.

As duas variáveis processuais mais importantes que conduzem o processo são a concentração alcali efectiva e a temperatura. Durante a deslenhificação também existe uma redução da viscosidade que é uma medida do peso molecular médio da celulose. Se a viscosidade for abaixo do nível crítico, a força da pasta diminui drasticamente.^[10] Para determinar este ponto, existe o factor G que é importante para dar a conhecer a redução da viscosidade e pode ser determinado pela combinação da temperatura e do tempo. Geralmente, se as pastas têm o mesmo factor G devem ter a mesma viscosidade. Uma vez que o factor G aumenta mais rapidamente com a temperatura do que o factor H, as temperaturas mais altas de cozimento têm um efeito directamente proporcional à redução da viscosidade. Por isso não se deve usar uma temperatura acima de 180°C. A temperatura é prejudicial também devido à resistência mecânica da pasta que diminui assim como o rendimento o que é justificado por vários factores como o ataque à celulose, o facto de poder ocorrer deposição da lenhina nas fibras e existe também a questão dos polissacarídeos mencionada atrás.^[13]

Em geral, o excesso de hemiceluloses prejudica a qualidade de produtos derivados de celulose e uma maneira de eliminar esse excesso é submeter as aparas em hidrólise ácida antes do cozimento alcalino. O rendimento típico de um cozimento com pré-hidrolise é 5%-7% mais baixo em madeira seca do que sem pré-tratamento. No total são 8h de cozimento, incluindo 140 minutos de hidrolise no máximo e 70 minutos de cozimento kraft.^[13]

1.7-*Características da pasta*

Na indústria papeleira a pasta deve ter determinadas características que confirmem qualidade ao produto final. Tais características são o comprimento, a densidade, a granulosidade, a força e resistência física da fibra, a degradação química das cadeias de celulose, a natureza e distribuição da lenhina residual e das hemiceluloses. Quando a pasta é seca ocorrem mudanças nas suas propriedades devido às ligações internas e

irreversíveis que são formadas. A fibra fica resistente e forte internamente com menor capacidade de intumescimento e de se ligar a outras fibras. Por conseguinte, o papel produzido a partir de fibras secas é menos denso e mais forte ao rasgamento (separação), mas é mais fraco em rebentamento e tracção do que o papel feito a partir de fibras não secas. ^[13]

1.7.1-Testes químicos da pasta

Existem vários testes químicos realizados para caracterizar a pasta do ponto de vista da qualidade, da processabilidade e consoante o fim a que se destinam. Estes testes são efectuados para a determinação do conteúdo de lenhina das pastas químicas (número kappa), para quantificar o grau de polimerização (DP) da celulose (viscosidade de celulose) e para determinar fracção molecular da holocelulose ou alfa celulose que é a fracção de holocelulose que resiste à solubilização numa solução forte solução caustica. ^[13]

No teste do número kappa, o conteúdo de lenhina tem uma relação linear para pastas com um rendimento inferior a 70%. Este teste é usado para indicar o grau de deslenhificação da pasta após o cozimento e também para dar indicação da sequência de branqueamento indicada para essa pasta.

Medindo a viscosidade obtém-se uma boa informação relativa ao grau de polimerização de uma determinada concentração. A importância deste teste é o estudo da resistência da pasta, uma vez que diminui acentuadamente quando o grau de polimerização diminui para além do nível crítico (que é pré-estabelecido pelas condições processuais e pelo próprio tipo de madeira). ^[13]

1.7.2- Propriedades físicas da pasta

De um modo geral, todas as características das pastas, excepto as propriedades químicas, estão agrupadas nas propriedades físicas. Dentro destas há as propriedades físicas intrínsecas, as ópticas e as de resistência mecânica. Todas estas são afectadas com a refinação. As propriedades físicas intrínsecas são: a massa volúmica; a espessura (distância perpendicular entre duas faces da folha); o índice de mão (inverso da massa volúmica, volume por unidade de peso da folha); a rugosidade ao ar (indica se o papel é mais rugoso logo, se é menos liso) e a resistência ao ar (quantifica a capacidade que o papel tem em se deixar atravessar pelo ar). As propriedades de resistência mecânica

são: a tracção ou tensão; o rebentamento; o rasgamento e a resistência interna das fibras, entre outras. O rasgamento dá uma indicação da resistência que as fibras apresentam quando se deslocam ou se separam umas das outras, a tensão ou tracção é força necessária para quebrar o papel, o rebentamento indica a robustez ou rigidez da folha e a resistência interna indica a energia necessária para delaminar a folha (usando um pêndulo de massa e velocidade controlada). As propriedades ópticas também são afectadas com a refinação destacando-se a opacidade, sendo esta a capacidade da folha de impedir a observação de caracteres impressos na face oposta e o coeficiente específico de dispersão de luz C.E.D.L. que é uma medida da capacidade da folha para dispersar a luz, afectando a opacidade. ^[15]

O objectivo da refinação é hidratar a fibra, tornando-a assim mais flexível e quanto maior é o intumescimento ou seja, quanto maior é a retenção de água nas fibras, maior é a área de contacto entre as fibras no papel, melhorando a adesão entre as fibras e as propriedades físicas e mecânicas da pasta e, por conseguinte, do papel produzido. ^[15]

Para refinar a pasta usa-se um moinho PFI, constituído essencialmente por uma tina simples de 250 mm e um rolo com 33 barras verticais. Na tina coloca-se a suspensão de pasta e como a tina gira, a força centrípeta desta faz com que a pasta fique agarrada à parede enquanto é refinada pelo rolo, existindo diferença de velocidade entre o rolo e a tina.

A refinação consiste na remoção da parede primária (para permitir a parede secundária intumescer), fibrilação externa (por tratamento mecânico) e fibrilação interna (deslocamento de fibrilas e microfibrilas). Estes efeitos podem ser conseguidos aplicando um impacto na superfície das fibras; por extensão da fibra; por abrasão da superfície ou utilizando uma concentração elevada de fibras. ^[15]

Existem essencialmente três tipos de fibrilação de fibras: corte de fibras, fibrilação externa e fibrilação interna. A primeira não é vantajosa uma vez que há diminuição do comprimento da fibra o que induz a uma diminuição das propriedades mecânicas. A fibrilação externa e interna são mais benéficas, uma vez que promovem o aumento da superfície da fibra e o intumescimento.

A refinação aumenta a compactação da folha pois diminui a porosidade, diminui a capacidade de drenagem da pasta e diminui a opacidade uma vez que a área disponível para dispersar a luz diminui. ^[15]

Relativamente às propriedades físico-mecânicas a refinação melhora a resistência ao rebentamento, aumenta a tensão necessária para quebrar o papel e também melhora a resistência que as fibras apresentam quando se separam, ou seja, o rasgamento. No

entanto, o rasgamento diminui em função do número de rotações por minuto depois de atingir um valor máximo devido à resistência intrínseca da fibra, que atingido certo limite diminui. A tensão e o rebentamento tendem a estabilizar, isto é, depois de atingido um máximo não é rentável aumentar o número de rotações do instrumento. As pastas não refinadas apresentam 10-15°SR, as resinosas não refinadas 12-18°SR, as folhosas não refinadas 14-18°SR e o *E. globulus* 16-22°SR. As pastas para papel são tipicamente refinadas de 30-40°SR.

Para medir o grau de refinação usa-se o método da drenabilidade da pasta Schoper-Riegler, Figura 10. Com este método obtém-se uma medida da velocidade à qual a água pode ser extraída de uma suspensão de pasta branca com suspensão de 2g/L. Coloca-se o cilindro de drenagem sobre o funil, ajusta-se a temperatura a 20°C, fecha-se o cone de vedação e posiciona-se as provetas de leitura do °SR debaixo dos dois orifícios existentes. Coloca-se a suspensão de pasta no cilindro de drenagem e lê-se o °SR na proveta quando a água parar escoar.

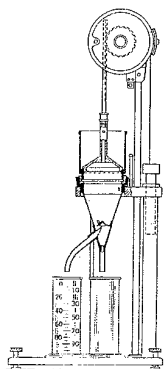


Figura 10 Esquema do medidor da drenabilidade de pastas. ^[16]

1.8-Branqueamento

O objectivo do branqueamento é a remoção da lenhina residual de modo a adquirir uma pasta branca com degradação ou redução dos grupos cromóforos. Já que a celulose e as hemiceluloses são brancas a cor da pasta kraft está relacionada com a presença de grupos cromóforos presentes na lenhina, uma vez que é impossível completar a deslenhificação durante o cozimento devido à degradação dos polissacarídeos.

Existem dois tipos de branqueamento diferentes. Um deles remove a maior parte da lenhina, ou seja, com deslenhificação e outra é sem remoção de grande parte da lenhina, reduzindo apenas os grupos cromóforos. A primeira técnica origina uma pasta

com elevado grau de brancura e é comumente usado em pastas químicas. A segunda técnica dá apenas origem a pequenos graus de brancura e é usado para pastas semi-químicas, químico-mecânicas e mecânicas, onde o rendimento é elevado.^[11]

No branqueamento com deslenhificação, as primeiras etapas são consideradas como uma continuação da deslenhificação que teve início no cozimento. Durante o processo de branqueamento deve-se ter em conta a preservação das propriedades e características da fibra para mais tarde se obter um papel de boa qualidade. Neste tipo de branqueamento é aplicada uma sequência com vários estágios de branqueamento com químicos e extracção alcalina. Os reagentes químicos mais usados neste tipo de branqueamento são o cloro, o dióxido de cloro, o oxigénio, o peróxido de hidrogénio e o ozono. Já nos tratamentos de branqueamento com preservação da lenhina usa-se mais o peróxido de hidrogénio.^[11]

1.8.1- Sequências de branqueamento

Existem várias sequências de branqueamento ECF e TCF. As sequências TCF “Totally Chlorine Free” são sequências onde não se aplica o cloro em nenhuma das suas formas. Dentro da TCF existe a OOE_{OP}P, a OQZP e a OOEZDP, por exemplo. A sequência ECF “elementar chlorine free” consiste em sequências sem cloro elementar. Dentro da ECF existem várias sequências como a D₀E₀D₁E₁D₂ e D₀E_pD₁D₂.^[11]

Nos diferentes estágios de branqueamento são aplicados diferentes químicos e condições. Os reagentes usados são o cloro (C), numa reacção com cloro elementar em meio ácido; a extracção alcalina (E) com dissolução dos produtos com NaOH; o dióxido de cloro (D) em meio ácido; o oxigénio (O) numa reacção com oxigénio molecular a uma pressão alta em meio alcalino; o hipoclorito (H) em meio alcalino; o peróxido (P) em reacção em meio alcalino, o ozono (Z) em reacção em meio ácido e o (Q) que é um estabilizante quelante. Por vezes existem estágios E_p, E_o, E_{op} e Z_e que consistem num estágio de extracção alcalina com peróxido de hidrogénio, com oxigénio, com peróxido de hidrogénio e oxigénio, e um estágio de ozono com um pequeno estágio de extracção alcalina, respectivamente.^[11]

A sequência de branqueamento para o *E. globulus* instalada na fábrica de papel Celbi é a OQP₀DP, a Celtejo tem a OOEZDP e a Caima tem a E_{op}E_p, no entanto, no processo de cozimento de pasta esta fabrica usa o processo ao sulfito para o *E. globulus*. A fábrica de Cacia da Soporcel tem instalada a sequência D₀E_pD₁D₂, já a da Figueira da Foz tem a D₀E_{op}D₁ED₂ e a da Setúbal tem a D₀E_{op}D₁ED₂.

De acordo com a prática industrial em Portugal uma sequência de branqueamento ECF de $D_0E_0D_1E_1D_2$ é iniciada com a entrada de pasta com 40% de brancura ISO e no estágio D_0 é aplicada uma carga de 2-3% de ClO_2 a uma temperatura de 50°C com um tempo de residência de 30-40 minutos. De seguida aplica-se um estágio E_0 a uma temperatura de 70°C, durante 1 hora e com um consumo 2% de NaOH em base de pasta seca. Em seguida é aplicado novamente um estágio D_1 onde a temperatura é 70°C, o tempo de residência é de 2-3h e uma carga de ClO_2 de 1-1.5%. Segue um estágio E_1 com uma temperatura de 70°C, durante 1 hora com 2% de NaOH e por fim um estágio D_2 com uma temperatura de 70°C, um tempo de 2-3 horas e com 1% de ClO_2 .

Numa sequência de branqueamento de $D_0E_PD_1D_2$, no primeiro estágio D_0 a temperatura é de 60°C, durante 40 minutos e com uma carga de 2.5-3% de ClO_2 . No estágio E_P é feita a extracção alcalina com um pouco de peróxido a 70°C, durante 1 hora, com 0.2 a 0.3% de peróxido de hidrogénio e 2% de NaOH. No estágio seguinte D_1 a temperatura também é de 75°C, durante 120 minutos com 1% de carga de ClO_2 . No último estágio, D_2 a temperatura é de 75°C, durante 120 minutos com 0.8% de carga de ClO_2 .

Numa sequência de ECF pode ser necessário recorrer a um primeiro estágio de oxigénio para as folhosas e a dois estágios para as resinosas, geralmente devido às características das resinosas já mencionadas no capítulo 2. O primeiro estágio com oxigénio é feito a uma menor temperatura, num menor espaço de tempo e a pressões de alcalinidade mais elevadas que no segundo estágio.^[17] A escolha do número de estágios de oxigénio é determinado pelo conteúdo de lenhina verdadeira e quando as pastas apresentam um teor elevado de ácidos hexenurónicos um segundo estágio não apresenta vantagem. Com um segundo estágio obtém-se um ligeiro aumento da brancura (cerca de 3-5% relativamente ao primeiro estágio) e uma melhor selectividade.^[18]

Inicialmente a sequência de branqueamento que a Celtejo tinha instalada era a $OOZ_eD_1D_2$, para as resinosas a 4 de Fevereiro de 2008. Devido a problemas operacionais e ao facto de haver alguma reversão na pasta final a sequência foi alterada para OOZ_eDP , tendo um impacto positivo no nível e estabilidade da brancura final usando-se também nas folhosas, a partir de 25 de Maio.^[17] A pasta final apresenta alguma viscosidade, no entanto este problema pode ser resolvido tendo em conta as proporções das cargas de ozono, dióxido de cloro e peróxido de hidrogénio.^[17]

A sequência de branqueamento instalada na Celtejo $OOZEDP$ inicia-se com dois estágios de oxigénio, sem lavagem intermediária. No primeiro estágio o tempo de residência é de meia hora e de uma hora no segundo estágio. Seguidamente a pasta é

lavada em duas prensas e entra com 40-42% de consistência no estágio de azoto. O estágio seguinte é uma extracção alcalina que pode também ser usada como quelante numa sequência TCF. Os dois estágios finais são D dióxido de cloro e P peróxido de hidrogénio.

Com esta sequência conseguiu-se atingir os 90-91% de brancura ISO para as folhosas e de 89-90% de ISO para as resinosas.^[18]

O uso do ozono na sequência ECF permite uma diminuição do consumo de químicos de branqueamento nomeadamente o dióxido de cloro e o peróxido de cloro. Sob condições controladas a carga do dióxido de cloro pode ser reduzida para cerca de 24kg de cloro activo por tonelada de pasta seca relativamente à sequência anteriormente usada e o consumo total de peróxido abaixo de 4.5kg por tonelada de pasta seca. A presença de um estágio ácido de ozono elimina a necessidade de um agente quelante quando se usa o peróxido. A carga de ozono varia de 3-8kg de ozono por tonelada de pasta seca, com concentração de 8 até 12% dependendo do número kappa, da brancura e da qualidade da pasta desejada. A recuperação dos gases do estágio de ozono reduz significativamente o consumo de oxigénio obtendo-se melhores eficiências no estágio de oxigénio.^[18]

Para escolher a melhor tecnologia de branqueamento deve-se ter em conta aspectos como os custos, o consumo de químicos, a brancura e a estabilidade da mesma, (apresentando ISO entre 90-92% e com 2% de reversibilidade), a qualidade da pasta e a refinação que esta sofreu, o rendimento do branqueamento, o consumo de água e o tratamento dos efluentes.^[17]

O branqueamento ECF tem sido alvo de estudos de modo a diminuir os custos inerentes à sua utilização, aumentar a qualidade de produto obtida, diminuir a carga e o volume de efluentes e melhorar a fibra.^[17]

De modo a minimizar os custos dos químicos de branqueamento ECF existe a tecnologia "ECF light", já implementada, que faz uso de mais peróxido de hidrogénio e reduz o mais possível o uso de dióxido de cloro. Tendo em conta os preços destes dois químicos este tipo de branqueamento é atractivo monetariamente e a estabilidade da brancura da pasta melhora apesar de um aumento do teor de ácidos hexenurónicos na pasta branqueada e do número kappa. No entanto, este tipo de branqueamento de ECF só se pode aplicar quando existirem estágios com dióxido de cloro quentes ou ácidos quentes.^[17]

Também para minimizar os custos existe uma outra metodologia, não implementada, que faz uso de xilanases, fazendo um pré-branqueamento com estas enzimas, economizando-se dióxido de cloro e promovendo a estabilidade da brancura.^[16]

Para aumentar a qualidade do produto obtido existe um método, não implementado, que consiste no aumento do pH final da pasta branqueada, o que faz com que seja necessário menor energia para a refinação e diminui a reversão da brancura.^[17]

Para diminuir o volume e a carga de efluente pode-se recorrer à reciclagem de filtrados do estágio E_{op}, no entanto esta metodologia ainda não foi implementada.^[17]

A reversão da brancura causada por ácidos hexenurônicos é mais significativa quando a pasta é seca em condições ácidas e esta reversão causada por grupos redutores é mais acentuada quando a pasta é seca em meio alcalino, uma vez que o branqueamento ECF produz apenas vestígios de grupos carbonilo. Para atingir a estabilidade da brancura deve-se fornecer carga de oxidantes electrofilicos (Z,D) suficiente para diminuir os ácidos hexenurônicos a zero e deve-se fazer um estágio final de oxidação nucleofílico para extrair as substâncias ainda existentes redutoras e oxidar potenciais cromóforos que eventualmente surgiram devido às condições alcalinas.^[17]

A brancura da pasta é uma medida da sua capacidade de reflectir a luz monocromática e é comparada com o padrão que é o MgO, cuja reflectância é de 94-96%. A pasta kraft não branqueada tem uma brancura de ISO de 30% a 40%. O *E. globulus* apresenta 40-60% ISO antes do branqueamento e depois de branqueada apresenta 90-91% ISO.

Para pastas branqueadas sem deslenhificação obtém-se uma brancura ISO de 80-85%, são as chamadas semi-brancas ou brancas moderadas e são as pastas mecânicas, termoquímicas e semi-químicas, como os jornais. Para pastas químicas a brancura padrão é de 90%. Para os papéis especiais, como o fotográfico as pastas apresentam 92-93%.

O branqueamento ECF é o escolhido para este trabalho uma vez que é o principal tipo de sequência usada para o *E. globulus* sendo esta a base de partida para este trabalho, já que o *E. globulus* e a *Paulownia* são ambas folhosas.

Capítulo 2-Parte Experimental

2.1-Procedimento do Cozimento kraft

A madeira foi sujeita a uma série de operações que permitiram o seu manuseamento e utilização na produção de pasta (corte em toros e extracção da casca e possíveis poeiras). Depois destas operações cortou-se os toros em aparas do híbrido *Paulownia elongata/fortunei* que foram posteriormente submetidas a crivagem durante 10 minutos. A crivagem foi efectuada com três peneiros perfurados, um peneiro de barras e um colector de poeiras, formando cinco fracções de crivos. Apenas as aparas do crivo 3 (com menos de 7 mm e mais de 3 mm) foram usadas no cozimento.

Antes de começar o cozimento pesou-se as aparas e efectuou-se um pré-tratamento destas num digestor M/K, Figura 11, a 100°C, durante 1h, para extrair os compostos solúveis em água, uma vez que a *Paulownia* tem cerca de 9%-10% de compostos solúveis em água. Após a impregnação deixou-se secar as aparas ao ar livre, numa sala com aquecimento e posteriormente determinou-se a humidade.



Figura 11 Digestor M/K.

Como o licor de cozimento é constituído por 62,61% de Na_2CO_3 , 72,83% de NaOH e 43,73% de Na_2S pesou-se 25,22 g de Na_2CO_3 , 136,58 g de NaOH e 97,49 g de Na_2S e diluiu-se em 3000 mL de água ultra-pura, com agitação, e deixou-se arrefecer até à temperatura ambiente. O Na_2CO_3 foi calcinado previamente na estufa, durante uma hora, a 300°C.

Para determinar o alcali activo, o alcali efectivo e o total realizou-se o teste ABC. Antes de começar este teste calibrou-se o eléctrodo de pH com soluções próprias a pH 7, a pH 4 e a pH 11.

Pipetou-se 5 mL do licor de cozimento preparado e adicionou-se 50 mL de água e 25 mL de cloreto de bário a 10% para precipitar os carbonatos. Titulou-se esta solução com HCl 0.5 M usando como indicador a fenolftaleína e, após a viragem de rosa para incolor, anotou-se o volume consumido, a pH 8.3. Este volume corresponde ao alcali efectivo. (Teste A)

Adicionou-se à solução 5 mL de formaldeído a 40% para complexar o ião HS^- reaparecendo a cor rosa e após 30 segundos continuou-se a titulação até nova viragem a incolor, até pH 8.3. O volume de ácido gasto nesta titulação corresponde ao alcali activo. (Teste B)

Adicionou-se à solução 3 gotas de alaranjado de metilo e continuou-se a titulação até à viragem da cor laranja para vermelho, a pH 4. O volume gasto nesta titulação corresponde ao alcali total ou concentração T.T.A. (Teste C)

O cozimento kraft foi efectuado num digestor rotativo, Figura 12, com quatro digestores individuais. Em cada um foram colocadas 167,3 g de aparas e diferentes condições processuais: no digestor número 1 e 2 colocou-se um alcali activo de 18% (**cozimento 1**); no digestor número 3 e 4 colocou-se um alcali activo de 17% (**cozimento 2**). Nos quatro digestores foi usado um hidromódulo de 4 L/kg e um índice de sulfureto de 30%, com uma temperatura de cozimento de 160°C, durante 120 minutos a aquecer de 40°C a 160°C e com tempo de patamar de 80 minutos.



Figura 12 Digestor rotativo.

No fim do cozimento os digestores individuais foram arrefecidos num tubo de inox com água a correr durante 3 a 4 minutos. De seguida o conteúdo de cada um dos digestores foi colocado num recipiente e foi adicionada água. A pasta de cada um dos digestores individuais, juntamente com a água, foi colocada no desintegrador tendo o cuidado de lavar bem o recipiente para minimizar perdas de pasta e, na extremidade deste, foi colocado um saco de linho para recolha da pasta desintegrada que deixa passar a água e o licor negro que ainda existia. De seguida, a pasta seguiu para a

centrifugadora para extrair melhor o licor negro. O conteúdo do saco de linho, depois de sair da centrifugadora, foi colocado na depuradora, lavando-se bem o saco e desta saiu a pasta cozida e os incozidos. A pasta cozida foi recolhida numa teia na qual ficou retida a pasta deixando passar a água e foi colocada em sacos numerados que depois foram novamente para a centrifugadora e os incozidos foram recolhidos em cápsulas de porcelana também numeradas. Estas cápsulas foram previamente pesadas e as cápsulas com os incozidos foram colocados na estufa a $103^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ durante 24h. A pasta depurada foi esfarelada para ficar mais homogénea possível, pesou-se e foi posta no saco correspondente também previamente pesado. Estas pesagens foram essenciais para determinar o rendimento.

2.2- *Análise da pasta antes do branqueamento*

De modo a determinar a humidade da pasta, deixou-se secar ao ar livre durante cinco dias, colocou-se a pasta em dois sacos numerados, pesou-se e retirou-se cerca de 1 g para copos previamente pesados, dois por cada tipo de pasta. Colocou-se os copos na estufa durante aproximadamente 5 horas a 105°C , colocou-se durante 15 minutos no exsiccador e voltou-se a pesar.

2.2.1- *Determinação do índice kappa*

O índice kappa é o volume, em mL, de uma solução de permanganato de potássio 0.1 N consumida por 1g de pasta seca. Para determinar o índice kappa seguiu-se a Norma T 236 cm-85. Desintegrou-se 0.4 g de pasta em 140 mL de água destilada, com a varinha mágica e transferiu-se a pasta para um erlenmeyer de 500 mL, lavando todo o material com 50 mL de água. Colocou-se a solução a agitar num agitador magnético, observando um vórtice de 4 cm. De seguida, pipetou-se 25.0 mL de KMnO_4 0,1 N (0.02 M) e 25.0 mL de H_2SO_4 4,0 N (2 M), para um copo. Adicionou-se de imediato esta mistura à pasta, iniciou-se a contagem do tempo e lavou-se o copo com 10 mL de água destilada para o meio reaccional. Mediu-se a temperatura do meio reaccional ao fim de 5 minutos e ao fim de 10 minutos terminou-se a reacção adicionando 5.0 mL de KI 1.0 N. Titulou-se o iodo libertado com uma solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,2 N (0.2 M) usando como indicador uma solução de amido. O ensaio em branco foi realizado de modo semelhante, mas sem pasta.

2.2.2- Determinação da viscosidade

Para a determinação da viscosidade foi usada uma solução de cobre (II)-etilenodiamina (CED) num viscosímetro capilar, segundo a Norma Scan-CM 15:88. Para tal pesou-se 0.16 g de pasta, quatro vezes, duas replicas por cada tipo de pasta e adicionou-se 25.0 mL de água destilada. De seguida adicionou-se alguns pedaços de cobre e fechou-se o frasco. Colocou-se o frasco com a pasta a desintegrar num agitador de braços, durante 30 minutos. Passados 30 minutos, depois da pasta desintegrar, adicionou-se 25.0 mL de solução CED 1.0 M para dissolver os polissacarídeos. Adicionou-se, com uma bureta, a solução de CED 0.5 M (preparada com 25.0 mL de CED e 25.0 mL de água destilada) até perfazer o volume do frasco e expelir o ar, anotando-se o volume rigoroso adicionado. Rolhou-se o frasco e colocou-se no agitador de braços durante 30 minutos exactos. Passados os 30 minutos, ajustou-se a temperatura do viscosímetro a $25 \pm 0.1^{\circ}\text{C}$ e fez-se passar a solução pelo viscosímetro por sucção, primeiramente para lavá-lo e depois para medir o tempo de escoamento. Deixou-se passar a solução e assim que o menisco esteve na marca de cima começou-se a contar o tempo com um cronómetro com precisão de 0.2 s. O tempo de escoamento é o tempo que a solução levou a passar da marca de cima para a marca de baixo. Repetiu-se a leitura mais duas vezes, três vezes por cada frasco.

2.2.3- Determinação dos ácidos hexenurónicos

Para a determinação dos ácidos hexenurónicos pesou-se rigorosamente 0,75 g de pasta do **cozimento 1** e a mesma quantidade de pasta do **cozimento 2**. Para cada tipo de pasta adicionou-se 75 mL da solução tampão de formato de sódio (10mM) e colocou-se a mistura sob agitação durante uma noite para se dar a impregnação da pasta. No dia seguinte, colocou-se a pasta impregnada e dos 75 mL da solução tampão no reactor. Fechou-se o reactor e substituiu-se o ar de dentro do reactor por azoto, tendo o cuidado de as torneiras de entrada e saída do reactor estarem abertas antes de se abrir a torneira do azoto e esperou-se 5 a 10 minutos. Colocou-se o reactor na hote, com agitação, ligado a um termopar para o controlo da temperatura e com um sistema de refrigeração (água fria). Começou-se a reacção quando o reactor atingiu os 110°C , durante 1 hora. Passada uma hora, deixou-se o reactor arrefecer, filtrou-se e recolheu-se o filtrado. Lavou-se a pasta com água destilada e juntou-se estas águas às do filtrado. O filtrado e estas águas de lavagem foram diluídos em 500 mL, num balão de diluição. Passou-se

novamente este filtrado diluído por um funil mais pequeno com um filtro miliporo de modo a limitar as partículas de pasta em suspensão. Este novo filtrado foi analisado num espectrofotómetro entre os 200 e os 900 nm depois de ser ter feito um ensaio em branco que foi preparado por diluição de 75 ml da solução tampão de formato de sódio de 0,01 M para 500 mL de água destilada. A absorvância foi determinada no máximo de absorvância a 245 nm e a de 840 nm também foi tida em conta nos cálculos. Para cada tipo de pasta fizeram-se duas medições.

2.3-Branqueamento da pasta

2.3.1- Branqueamento com estágio de oxigénio

O branqueamento foi realizado para a pasta do **cozimento 1**. A sequência de branqueamento adoptada foi a OD₁E_pD₂. No estágio de oxigénio as condições processuais foram as seguintes: consistência de 8%, 2% de NaOH, 0,1% de MgSO₄, com uma pressão de oxigénio de 6 bar, durante 1h a 100°C. Para tal, desintegrou-se 40 g de pasta em litro e meio de água e filtrou-se com vácuo, de modo a eliminar a água em excesso. Após esta filtragem pesou-se a pasta e, pela diferença da massa inicial com a massa húmida, ficou-se a saber que quantidade de água a pasta tinha ganho. Preparou-se assim 250 ml da solução de branqueamento contendo rigorosamente 0,2 gramas de MgSO₄ e 1 grama de NaOH. De seguida juntou-se esta solução à pasta e colocou-se no reactor. Passada 1 hora da reacção ocorrer deixou-se arrefecer durante 30 minutos em água fria e filtrou-se várias vezes de modo a retirar toda a alcalinidade presente na pasta. Repetiu-se este procedimento novamente para 40 gramas de pasta. Deixou-se secar a pasta ao ar livre durante uma semana e procedeu-se à determinação da viscosidade e do índice kappa como anteriormente.

2.3.2- Branqueamento com estágios D₁E_pD₂D₃

O estágio D₁ foi realizado com consistência de 10%, com 3% de ClO₂, a 50°C, durante 1h. Para tal, colocou-se 250 mL de água com 60 mL de ClO₂ num copo, misturou-se com a pasta e colocou-se no banho a 50°C, durante 1h. Passada 1h filtrou-se e lavou-se a pasta várias vezes.

De seguida realizou-se o estágio E_p, com uma consistência de pasta de 10%, com 1,5% de NaOH e 0,25% de H₂O₂ durante 1h a 70°C, colocando 330 mL de água, 1 g de NaOH e 0,5 mL de H₂O₂, durante 1h, a 70°C. Depois de 1h no banho, retirou-se e filtrou-se a pasta.

Por fim, realizou-se o estágio D₂, durante 2h e 30 min, a 70°C, com 1% ClO₂, com consistência de pasta de 10% adicionando 21 mL de ClO₂ em 350 mL de água, durante 2h 30 min, com o banho a 70°C. No fim, lavou-se a pasta filtrando várias vezes usando vácuo.

No final deste estágio D₂ mediu-se a brancura da pasta conseguida e, uma vez que ainda não se tinha obtido 89-90 % de brancura ISO, procedeu-se a mais um estágio de dióxido.

Este estágio, D₃ foi realizado com 0,5% de ClO₂, durante 2h e 30 min, a 70°C, com consistência de pasta de 10%, adicionando para tal 290 mL de água e 10 mL de ClO₂. No final deste estágio lavou-se a pasta filtrando.

2.4-Análise da brancura

Para efectuar a análise da brancura ISO foi necessário preparar as folhas de laboratório. Começou-se por desintegrar a amostra (cerca de 5 g de pasta seca) em 1,250 L de água destilada, com um agitador mecânico, durante 30 min e adicionando-se também 2 mL de EDTA (1 mL por cada folha). Passados 30 min mediu-se o pH da solução de amostra para verificar se este se situava entre os 4,7 e 5,5. Caso fosse necessário adicionar-se-ia gotas de hidróxido de sódio 0,1 mol/L ou gotas de solução de ácido sulfúrico 0,05 mol/L.

De seguida formou-se as folhas usando um funil de Buckner, agitando bem a suspensão e dividindo bem em duas porções de 500 mL, de modo a que cada porção tivesse pelo menos 2g de pasta seca. Colocou-se um papel de filtro espesso no funil de Buckner de 115 a 150 mm de diâmetro interno e filtrou-se com vácuo a solução da amostra. No fim da filtração retirou-se a folha, virando o funil ao contrário e soprando no bico. Obteve-se uma folha de pasta com o papel de filtro. Repetiu-se a filtração para a outra porção de suspensão de pasta.

Para a prensagem colocou-se um disco metálico na base, em seguida um mata-borrão grosso e um mata-borrão fino. Neste mata-borrão fino colocou-se a pasta e o papel de filtro. De seguida acrescentou-se mais um mata-borrão fino e outro grosso.

Repetiu-se esta sequência com a outra porção de amostra e no topo de tudo colocou-se outro disco metálico.

Prensou-se a pilha, com esta sequência durante 1 min a 400 kPa.

Após a prensagem, separou-se o papel de filtro espesso e colocou-se novamente junto à folha de modo a protegê-la e para a secagem intercalou-se uma argola, com um mata-borrão fino e a pasta com o papel, duas vezes (uma para cada amostra) e deixou-se secar à temperatura ambiente, durante 2h 30 min, com ventilação. Passado o tempo estipulado, prensou-se novamente as folhas durante 30 segundos, usando desta vez só um mata-borrão seco e no fim as folhas estavam prontas para análise no aparelho Elrepho, onde se obteve a brancura ISO.

2.5-Ensaio físico-mecânicos

Para determinar a drenabilidade da pasta recorreu-se ao ensaio Schopper-Riegler segundo a norma ISO 5267-1. Desintegrou-se uma amostra de pasta segundo a norma ISO 5263, fez-se uma suspensão que continha aproximadamente 2,2 g/L e determinou-se a consistência segundo a norma NP EN ISO 4119. Diluiu-se de modo a ter $2,0 \pm 0,02$ g/L de pasta seca e ajustou-se a temperatura a $20,0 \pm 0,5^\circ\text{C}$. Depois de limpar o funil e o cilindro de drenagem colocou-se este sobre o funil, colocou-se o cone de vedação na posição de fecho e colocou-se as provetas de leitura do grau SR debaixo dos orifícios. Verteu-se a suspensão no cilindro de drenagem e leu-se o grau SR indicado na proveta.

Para analisar a fibra da *Paulownia* isolou-se uma pequena quantidade de suspensão de pasta, com consistência conhecida, para análise do comprimento médio da fibra, segundo a norma PE-02-148, primeira revisão, no qual as fibras são orientadas por um fluxo contínuo de água para uma câmara de leitura, onde são electronicamente medidas, usando um FQA (Fiber Quality Analyser). Para tal, colocou-se a amostra na proveta de desintegração, juntou-se água desmineralizada e desintegrou-se. Passou-se o conteúdo da proveta de desintegração para o copo e juntou-se água até perfazer 5 kg. Agitou-se o copo a 1000 rotações por minuto, mediu-se 200 mL e passou-se a amostra para um copo de 700 mL. Este copo foi colocado no suporte do FQA e procedeu-se à leitura do comprimento médio de fibra.

Separou-se a pasta em duas amostras, uma para análise das propriedades físico-mecânicas antes de refinação e outra parte para refinação e análise das propriedades físico-mecânicas após refinação. A pasta não refinada foi desintegrada segundo a norma

ISO 5263 e a pasta refinada foi tratada segundo a norma internacional ISO 5264-1 e 5264-2.

Para determinar a consistência da pasta seguiu-se novamente a norma NP EN ISO 4119, onde se mistura bem a pasta em água e se agita durante a toma de amostra. Retira-se 500 mL de amostra, faz-se uma folha e pesa-se de modo a determinar a massa e com esta proporção determina-se quanto volume é necessário retirar para que a consistência seja a desejada.

Preparou-se a pasta diluindo-a de modo a que a sua concentração estivesse entre 0,2% e 0,5% (m/m), segundo a norma acima referida para a consistência da pasta. Homogeneizou-se a suspensão misturando-a e preparou-se a folha de ensaio (de gramagem de base seca de 50 a 70 g/m² na estufa) no reservatório da máquina de folhas conforme a norma ISO 5269, parte 1. De seguida as folhas foram secas, separou-se as placas de secagem dos mata-borrões e colocou-se a acondicionar de forma a que as folhas estivessem em contacto com a respectiva placa durante toda a secagem.

A refinação foi efectuada segundo a norma ISO 5264-2, usando um refinador PFI, no qual uma quantidade conhecida de pasta com uma consistência específica é refinada no refinador PFI, a 500 rotações. Após a refinação procedeu-se à formação de folhas no reservatório da máquina de folhas conforme a norma ISO 5269, parte 1.

Após a secagem, as folhas estavam aptas para a realização dos testes físico-mecânicos. Os testes foram executados em ambiente condicionado segundo a norma ISO 187, com temperatura a 23°C ± 1° C e humidade relativa (humidade do ar/ humidade do ar saturado de vapor de água nas mesmas condições de pressão e temperatura) de 50% ± 2%.

Os ensaios físico-mecânicos efectuados foram a gramagem, segundo a norma ISO 5270; a massa volúmica e o índice de mão, segundo a norma NP EN 20534; o índice de rebentamento, segundo a norma ISO 2758, o índice de tracção, o alongamento, rigidez (tensile stiffness) e o índice T.E.A. segundo a norma ISO 1924/2; o índice de rasgamento, segundo a norma NP EN 21974; o C.E.D.L., segundo a norma ISO 9416; a opacidade segundo a norma ISO 2471; a resistência interna segundo a norma TAPPI UM 403, a resistência ao ar de Gurley segundo a norma ISO 5636/5 e a rugosidade ao ar de Bendtsen segundo a norma ISO 8791.

Capítulo 3-Resultados Experimentais e Discussão

3.1-Resultados experimentais do cozimento kraft e da análise da pasta antes do branqueamento

De acordo com os dados publicados da composição química da *Paulownia*, Tabela 2, previa-se que esta madeira seria de difícil cozimento devido ao elevado teor de extractáveis solúveis em água (9,7%) ^[4] que poderiam ter um efeito negativo no cozimento, consumindo excessivamente alcali activo (A.A.). Assim, realizou-se uma pré-extracção das aparas recorrendo a uma impregnação em água, a 100 °C, durante uma hora. Após a extracção com água o rendimento foi cerca de 90%. A apara pré-extraída, seca ao ar, foi submetida a cozimento kraft com as condições apresentadas na Tabela 4. Foram escolhidos dois alcalis activos típicos utilizados para o cozimento de folhosas. O perfil de temperaturas está representado na Figura 13.

Tabela 4 Condições processuais do cozimento.

	Alcali Activo (%)	Hidromódulo (L/kg)	Índice de Sulfureto (%)	Temperatura de Cozimento (°C)
Cozimento 1	18	4	30	160
Cozimento 2	17	4	30	160

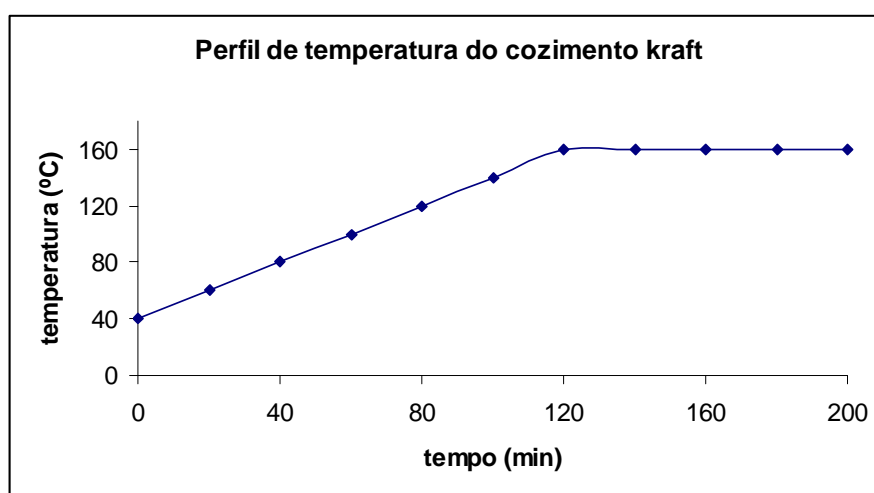


Figura 13 Perfil de temperatura do cozimento kraft da *Paulownia*.

Relativamente ao rendimento em pasta, no **cozimento 1**, com um alcali activo de 18%, obteve-se 50,5%, o teor de incozidos foi de 0,4% sendo o rendimento total de 50,9%. O rendimento inicial à base de madeira seca, antes da extracção com água quente, foi de 45,9%. O rendimento em pasta obtido do **cozimento 2**, com um alcali activo de 17%, foi de 52,0%, o teor de incozidos foi de 0,7%, o rendimento total foi de 52,7% e o rendimento inicial à base de madeira seca, antes da extracção das aparas com água quente, foi de 47,6% como se pode verificar na Tabela 5.

Tabela 5 Rendimentos obtidos: teor incozidos, rendimento de pasta e rendimento total para os cozimentos 1 e 2.

	Teor de incozidos (%)	Rendimento	Rendimento total (%)
Cozimento 1	0,4	50,5	50,9 (45,9)*
Cozimento 2	0,7	52,0	52,7(47,6)*

*rendimento inicial à base de madeira seca, antes da extracção com água quente

Comparando-se a *Paulownia* com a madeira mais usada a nível nacional em Portugal, o *E. globulus*, verifica-se que o valor do rendimento da pasta kraft de *E. globulus*, com um número kappa de 14 a 16, é tipicamente de 52% a 55%, respectivamente, e que o rendimento da *Paulownia* é bastante inferior (entre 46% e 48% aproximadamente). Assim, não contando com a remoção dos extractáveis em água, o rendimento do *E. globulus* e da *Paulownia* são parecidos, mas os rendimentos reais são diferentes devido a três questões principais. Uma delas é o grande teor de compostos extractáveis solúveis em água, 9,7% ^[4] no caso da *Paulownia* e 1% a 2% no caso do *E. globulus*. ^[19] Como quanto maior for a quantidade de lenhina presente na pasta menor será a eficácia do cozimento, com o mesmo A.A., esta diferença de rendimentos pode ser explicada pelo maior teor de lenhina na madeira de *Paulownia* (23,6%) ^[4], ligeiramente superior ao do *E. globulus* (20-22%) ^[19] assim como o índice kappa.

Para as duas pastas obtidas com diferentes A.A. foi determinado o índice kappa (que revela o teor de lenhina residual), a viscosidade (que revela a degradação da pasta) e o teor de ácidos hexenurónicos. Foi calculado o teor de lenhina residual e o factor H do cozimento. Os resultados estão apresentados na Tabela 6. A pasta obtida do **cozimento 1** apresentou um índice kappa de 24,2 (18,9 corrigido pelos ácidos hexenurónicos) e a pasta do **cozimento 2** apresentou um índice kappa de 29,5 (24,4 corrigido pelos ácidos hexenurónicos).

Tabela 6 Resultados experimentais, para os dois tipos de pasta obtidos, da determinação do índice kappa (IK), dos ácidos hexenurónicos (HexA) e da viscosidade. Resultados do cálculo do teor de lenhina residual e o valor do factor H do cozimento kraft.

Pasta	IK	IK _{corrigido}	HexA (mmol/kg)	Teor da lenhina residual *(%)	Viscosidade (ml/g)	Factor H
Cozimento 1	24,2	18,9	61,8	2,83	1140	670
Cozimento 2	29,5	24,4	60,0	3,65	1105	670

* O teor de lenhina residual foi calculado pela equação: $Lr = 0,15K_{\text{corrigido}}$

Estes resultados estão de acordo com o esperado, uma vez que, quanto maior for o alcali activo (18%) menor é o índice kappa (24,2) e menor é o teor de lenhina residual na pasta (2,83%), sendo o cozimento mais eficiente quando comparado com a pasta do **cozimento 2** que apresenta um índice kappa de 29,5 e um teor de lenhina residual de 3,65%.

Como o índice kappa típico das folhosas se situa entre 12 e 22, valores abaixo dos obtidos para a *Paulownia*, para estes cozimentos, pode-se concluir que esta apresenta um índice kappa superior às folhosas em geral, apresentado maior dificuldade de deslenhificação por esse motivo.

Relativamente ao teor de ácidos hexenurónicos, a *Paulownia* apresenta maior teor quando comparada com o *E. globulus* (40-50 mmol/kg) ^[20] o que significa que, na pasta de *Paulownia*, houve uma maior quantidade de ácido 4-O-metilglucurónico que se converteu em ácido hexenurónico, o que pode ser explicado pelas condições mais drásticas de cozimento da *Paulownia* (maior A.A.) e maior factor H. Este alto teor de grupos hexenurónicos na pasta predetermina um consumo excessivo de reagentes de branqueamento.

A viscosidade da pasta obtida do **cozimento 1** foi de 1140 cm³/g e a viscosidade da pasta obtida do **cozimento 2** foi de 1105 cm³/g, valores relativamente parecidos. No entanto, a viscosidade intrínseca da pasta de *E. globulus* é tipicamente de 1200 a 1350 cm³/g. Esta diferença pode ser explicada devido, quer às condições mais drásticas de cozimento da *Paulownia* do que do *E. globulus*, quer à perda de pesos moleculares dos componentes macromoleculares da pasta.

As condições usadas no cozimento kraft afectam a composição química e a estrutura da pasta não branqueada e consequentemente a sua facilidade de branqueamento. As dificuldades de cozimento da *Paulownia* podem estar relacionadas com a estrutura da lenhina, com a degradação desta ou mesmo com questões difusionais.^[21,22] Como o grau de deslenhificação pode ser aumentado com um maior tempo de reacção e/ou com um alcali activo superior, pois existe mais concentração de OH^- e de HS^- , poder-se-ia aumentar mais o alcali activo em cozimentos futuros da *Paulownia*. Mas, como elevados alcali activos diminuem o rendimento e a viscosidade da pasta, o que se reflectiria numa baixa de propriedades físico-mecânicas, esta solução é pouco viável.^[23]

O aumento da temperatura iria ter um efeito negativo no rendimento e na viscosidade e consequentemente na qualidade da pasta e um aumento do hidromódulo levaria à diminuição das concentrações dos iões OH^- e HS^- , o que conduziria a uma maior dificuldade de branqueamento.^[23, 24]

Para facilitar esta análise recorre-se a uma única variável que exprime a extensão da deslenhificação, reflectindo quantitativamente a dificuldade de deslenhificação. Ao representar graficamente a constante de velocidade relativa em função do tempo, a área abaixo da curva é definida como o factor H, Figura 14. Este foi calculado usando a equação de Vrrrom:

$$H = \int_0^t kr \, dt = \int_0^t \exp\left(43,2 - \frac{16113}{T}\right) dt \quad (10)$$

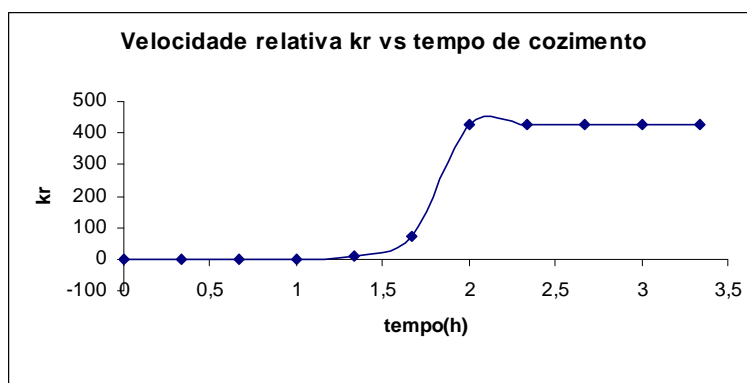


Figura 14 Velocidade de reacção relativa do cozimento kraft da *Paulownia* ao longo do tempo.

Este factor é usado para estimar o tempo e a temperatura requeridos para atingir o número kappa desejado, reflectindo as variações dos parâmetros de cozimento acima analisados. Sabe-se que a facilidade de branqueamento aumenta à medida que o factor H diminui, facto que pode estar relacionado com a influência das reacções secundárias

da lenhina que ocorrem, entre a lenhina e os produtos resultantes da sua degradação e os polissacarídeos, nas fibras durante o cozimento, levando ao estabelecimento de novas ligações entre a lenhina e os polissacarídeos. À medida que o factor H aumenta, aumentando o tempo de reacção, a probabilidade de ocorrência destas reacções aumenta, levando a uma lenhina pouco reactiva no branqueamento. Por esta razão, o cozimento kraft deve ser realizado com um factor H tão baixo quanto possível. ^[23]

O factor H para o cozimento da *Paulownia* foi de 670. Como o valor comum para as folhosas está entre 400 e 800 e para o *E. globulus* está entre 400 e 600, pode-se verificar que a *Paulownia* apresenta um factor H dentro da gama esperada das folhosas mas um pouco acima do *E. globulus*, apresentando a *Paulownia* maior dificuldade de deslenhificação que o *E. globulus*. Na Tabela 7 compara-se várias folhosas entre as quais algumas espécies de *Eucalyptus*.

Tabela 7 Diferentes folhosas, respectivos A.A. e factor H (índices kappa das pastas: 14-20).

Espécies	Alcali Activo (%)	Factor H
<i>E. globulus</i>	16*	530*
<i>E. urograndis</i>	20*	760*
<i>E. grandis</i>	19*	580*
<i>B. pendula</i>	18*	880*
<i>A. mangium</i>	24*	640*
<i>Paulownia</i>	18	670

*valores de A.A. e do factor H da referência 20.

Pode-se verificar que a *Paulownia* apresenta um factor H superior às folhosas, excepto para o *E. urograndis* e *B. pendula*, mas a primeira apresenta um alcali activo de 20%, não se podendo comparar por essa razão. No entanto, para um alcali activo de 18% (o mesmo que da *Paulownia* neste trabalho) verifica-se que a *B. pendula* é a folhosa que apresenta um factor H superior à *Paulownia* ou seja, ainda apresenta maior dificuldade de deslenhificação do que a *Paulownia*.

Sendo assim, e como já foi referido, para baixar o factor H, poder-se-ia aumentar o tempo de cozimento ou o alcali activo e assim diminuir o índice kappa. Considerando esta relação, foi realizado um estudo por alunos da disciplina de Laboratórios de Engenharia Química 5, Módulo de Tecnologia Química nos anos de 2005/2006 e 2006/2007 ^[25] do cozimento e branqueamento da *Paulownia* segundo as condições apresentadas na Tabela 8 e Tabela 9. Analisando a Tabela 8 verifica-se que, com o alcali

activo superior, conseguiu-se 16,2 de índice kappa, o que facilitou o branqueamento desta pasta. O factor H destes cozimentos encontra-se entre 600 e 650, não diferindo muito do valor obtido neste trabalho (670).

Tabela 8 Resultados do cozimento realizado no âmbito da disciplina Laboratórios de Engenharia Química. ^[25]

	Cozimento 3	Cozimento 4
Alcali Activo (%)	19	20
Sulfidez (%)	28	28
Rendimento (%)	44,5	42,0
Factor H	650	600
Índice kappa	19,6	16,2
Viscosidade intrínseca (cm ³ /g)	1100	1030

O branqueamento efectuado com a pasta obtida com maior alcali activo (20%) ainda gastou 4,5% de dióxido de cloro à base seca de pasta, como se pode verificar na Tabela 9 ou seja, gastou-se 45,0 kg de dióxido de cloro/tonelada de pasta seca. A quantidade de dióxido de cloro gasta com um alcali activo de 20% no cozimento é igual à quantidade consumida neste trabalho, com um alcali activo de 18% no cozimento, a referir no subcapítulo seguinte.

Tabela 9 Condições de branqueamento do estudo realizado no âmbito da disciplina Laboratórios de Engenharia Química e resultados. ^[25]

	D ₀	E _p	D ₁	D ₂
Consistência (%)	2,5	0,2	1,6	0,5
Temperatura (°C)	50	70	70	70
Carga de reagentes	2,5% ClO ₂	2 % NaOH 0,2 % H ₂ O ₂	1,5% ClO ₂	0,5% ClO ₂
Tempo (min)	40	60	150	150
Viscosidade Intrínseca (cm ³ /g)	950	850	840	820
Brancura % ISO	-	-		88

No entanto, o número OXE foi de 83 mol de dióxido de cloro como cloro activo/tonelada de pasta/unidade kappa, próximo ao obtido no presente trabalho a referir também no subcapítulo seguinte (86,2 mol de dióxido de cloro como cloro activo/tonelada de pasta/unidade kappa), apenas se obtendo 88% de brancura ISO.

Pode-se assim concluir que, usando um alcali activo superior a 18% em cozimentos futuros da *Paulownia* pode ser benéfico, mas um alcali activo de 20% já pode ser muito elevado devido à grande perda de rendimento no cozimento e de viscosidade no cozimento e branqueamento e também devido ao facto de se gastar a mesma quantidade de dióxido de cloro para brancura próxima com um alcali activo de 20% ou de 18%.^[25]

3.2- Branqueamento ECF e análise da pasta após o branqueamento

Uma vez que o branqueamento da pasta, com um elevado índice kappa pela sequência tradicional DEDED poderia ser pouco viável monetariamente devido a grandes consumos de dióxido de cloro, optou-se por fazer um estágio de pré-branqueamento com oxigénio para diminuir o índice kappa da pasta e diminuir o consumo de dióxido de cloro no branqueamento.^[26] O branqueamento e as análises da pasta depois de branqueada foram efectuados para a pasta do **cozimento 1**. As condições de branqueamento são apresentadas na Tabela 10. O primeiro estágio efectuado foi o estágio de oxigénio, com um rendimento de 95,1%. Após este estágio, foi efectuada a análise do índice kappa e da viscosidade. O índice kappa obtido foi de 15,7 e a viscosidade obtida foi de 970 cm³/g. O índice kappa corrigido foi de 10,4, obtendo-se 1,56 % de lenhina residual. Verifica-se que o índice kappa diminuiu 45%, cumprindo-se assim o objectivo de iniciar o branqueamento com um estágio de oxigénio. A dificuldade de branqueamento da pasta de *Paulownia* após o estágio de oxigénio pode ser explicada pelo alto teor de ácidos hexenurónicos na pasta. Pela análise da viscosidade, após o estágio de oxigénio, pode-se concluir que a pasta se degradou parcialmente com este estágio, uma vez que a descida da viscosidade foi de 1140 cm³/g para 970 cm³/g.

A brancura ISO atingida com a sequência OD₁E_pD₂ inicial foi de 87%. Após um estágio D₃ obteve-se 89 % de brancura ISO, com 4,5% de ClO₂ à base seca de pasta. O valor OXE obtido foi de 86,2 mol de dióxido de cloro como cloro activo/tonelada de pasta/unidade kappa. O valor de OXE do *E. globulus* com a sequência ODEDED é de

123 mol de dióxido de cloro como cloro activo/tonelada de pasta/unidade kappa ^[19], superior ao da *Paulownia*, mas com sequências DEDED não difere muito do valor do OXE da *Paulownia*. Apesar da redução do índice kappa depois do estágio de oxigénio, o elevado teor de ácidos hexenurónicos ^[27] pode explicar o alto gasto de ClO_2 nos estágios seguintes. Para se atingir os 90 % de brancura ISO, com este cozimento, seria necessário um consumo ainda superior de dióxido de cloro.

Tabela 10 Condições de branqueamento nos diferentes estágios e respectivos resultados.

	Estágio				
	O	D ₁	E _p	D ₂	D ₃
Consistência (%)	8	10	10	10	10
Temperatura (°C)	100	50	70	70	70
Carga de reagentes	2% NaOH 0,1% MgSO ₄ P _{O2} de 6 bar	3%ClO ₂	1,5% NaOH 0,25 % H ₂ O ₂	1% ClO ₂	0,5% ClO ₂
Tempo (min)	60	60	60	150	150
Viscosidade Intrínseca (cm ³ /g)	970	-	-	-	950
Brancura ISO	-	-	-	87	89
Índice kappa	15,7 (10,4)*	-	-	-	< 2

*índice kappa corrigido pela contribuição dos ácidos hexenurónicos.

3.3-Análise das propriedades físico-mecânicas

As propriedades físico-mecânicas da pasta branqueada foram estudadas sem refinação e com refinação e estão apresentadas na Tabela 11. A pasta branca sem qualquer refinação apresentou 50°SR, o que indica que possui um elevado número de finos. Para confirmar, foi efectuado um histograma de fibras, Tabela 12 e Figura 15 verificando-se que a pasta continha 16% de finos sendo a própria fibra curta, com cerca de 0,545 mm. A pasta de *Paulownia* apresenta mais finos, uma fibra mais curta, menor curvatura gradual “curl” e contínua da fibra “L_A” e “L_W” e uma menor mudança repentina na curvatura da fibra “kink index” do que a pasta de *E. globulus*, como se pode verificar

na Tabela 12. Estas diferenças estão relacionadas com a própria morfologia das fibras, ou seja, com o facto das fibras da *Paulownia* serem abundantemente do tipo parênquima (mais curtas) e não libriforme (mais compridas) como no caso do *E. globulus*.

Apesar da pasta apresentar uma baixa drenabilidade e um elevado °SR as propriedades ópticas e físico-mecânicas não são muito elevadas para ser usada na indústria papelreira. Para verificar o desenvolvimento das propriedades físico-mecânicas procedeu-se à refinação, a 500 rotações, obtendo-se assim uma melhoria de todas as propriedades papelreiras da pasta, como se pode verificar na Tabela 11, nomeadamente do índice de tracção, do índice de rebentamento, do índice de rasgamento, da resistência interna e da rigidez.

Tabela 11 Resultados dos ensaios físico-mecânicos sem refinação e com refinação (gramagem de 65g/m²).

	Rotações do PFI	
	0	500
Drenabilidade (°SR)	50	57
Propriedades físicas intrínsecas		
Massa volúmica (g/cm ³)	0,79	0,83
Espessura (µm)	329,4	322,8
Índice de mão (cm ³ /g)	1,26	1,21
Rugosidade ao ar Bendtsen (FL), mL/min	26	29
Resistência ao ar Gurley (100 mL), s	152	224,8
Propriedades ópticas		
Opacidade (%)	77,1	76
CEDL (m ² /kg)	38	34,2
Propriedades de resistência mecânica		
Índice de tracção (N.m/g)	43,1	54,2
Índice de rebentamento (kPa.m ² /g)	2,3	3,05
Índice de rasgamento (mN.m ² /g)	5,3	5,91
Resistência interna (Scott), (J/m ²)	163	221
Rigidez (kN/m)	513	573
Alongamento (%)	2,9	3,1
Índice TEA (J/g)	0,9	1,3

Após a refinação o grau Schopper-Riegler aumentou de 50 para 57. É de referir que a diminuição da drenabilidade foi bastante acentuada, como se pode verificar pelo aumento do °SR que teve uma subida superior ao grau de refinação do *E. globulus* (que sobe 2°SR a 3° SR para as mesmas rotações do PFI) o que indica uma elevada refinabilidade da pasta.

O aumento do grau de refinação levou a um maior empacotamento de fibras na folha o que conduziu a uma diminuição do índice de mão de 1,26 cm³/g para 1,21cm³/g, logo a pasta ficou mais densa com a refinação.

A rugosidade ao ar (Bendtsen) ficou praticamente constante relativamente à pasta não refinada. Esta propriedade indica o caudal de ar que atravessa entre uma cabeça de medida circular plana de vidro e a superfície da folha. Como se manteve constante, significa que a lisura se manteve muito elevada (como passa pouco ar, a folha é pouco rugosa). A opacidade diminuiu após a refinação de 77% para 76% e o coeficiente específico de dispersão de luz (C.E.D.L.) também diminuiu, de 38 m²/kg para 34,2 m²/kg.

Tabela 12 Resultados do histograma de fibras da *Paulownia* e análise comparativa com o *E. globulus*.

Análise da fibra	<i>Paulownia</i>	<i>E. globulus</i>
Finos (%)	16,01	7,5
Comprimento médio de fibra		
"L _W " (comprimento médio aritmético, mm)	0,545	0,700
"Curl "		
"L _A " ± 0,005 (comprimento médio aritmético)	0,042	0,076
"L _W " (comprimento médio ponderado)	0,066	0,080
"kink índice"		
"Kink índice" (1/mm) (mudança repentina na curvatura da fibra)	0,74	1,39

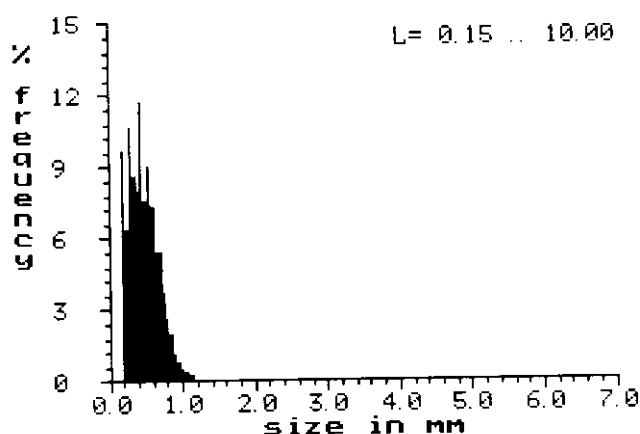


Figura 15 Histograma de fibra branca da *Paulownia*.

A folha ficou com menos capacidade de dispersar a luz devido ao maior empacotamento das fibras e o C.E.D.L contribuiu para a opacidade da folha, uma vez

que o C.E.D.L. afecta a opacidade, sendo uma medida da capacidade da folha para dispersar a luz (relaciona a intensidade do feixe de luz incidente com a do feixe de luz dispersa) e a opacidade é o quociente entre o factor de reflectância de uma única folha contra um fundo completamente preto e o factor de reflectância de um conjunto de folhas opaco.

O índice de tracção, que é a razão entre a força requerida para a ruptura da folha quando esta é submetida a uma tracção exercida nas suas extremidades e a gramagem, aumentaram significativamente com a refinação, de 43,1 N.m/g para 54,2 N.m/g no caso do índice de tracção.

O índice de rebentamento e de rasgamento também aumentaram, de 2,3 kPa.m²/g para 3,05 kPa.m²/g e de 5,3 mN.m²/g para 5,91 mN.m²/g, respectivamente, ou seja, a folha conseguiu suportar mais pressão sendo maior a força necessária para rasgar a folha, com rasgamento inicial.

A resistência interna aumentou de 163 J/m² para 221 J/m² o que significa que, com a refinação, aumentou a energia necessária para delaminar a folha sob a acção de um pêndulo de massa e velocidade controlada, ou seja, a refinação favoreceu a ligação entre as fibras

A rigidez aumentou de 513 kN/m para 573 kN/m e o alongamento aumentou de 2,9% para 3,1%, ou seja, a deformação sofrida pela folha antes da ruptura melhorou ligeiramente. A resistência ao ar aumentou de 152 s para 224,8 s, o que significa que a porosidade do papel diminuiu significativamente.

Em suma, as propriedades mecânicas da pasta de *Paulownia* melhoraram com a refinação a 500 rotações, especialmente o índice de tracção, o índice de rebentamento, o índice de rasgamento, a resistência interna e a rigidez. As propriedades ópticas também melhoraram, especialmente a opacidade e o coeficiente específico de dispersão de luz. A justificação para estas variações é que a refinação altera o estado morfológico da fibra e a coesão destas. Assim, a pasta fica mais flexível, com maior área de contacto entre as fibras, melhorando a adesão entre as fibras e por conseguinte as propriedades físico-mecânicas.^[15] Também existe um efeito secundário da refinação que é a produção de finos, devido à fribração externa e à abrasão. Os finos vão melhorar o empacotamento, preenchendo os espaços inter-fibrilares, dificultando a passagem de ar e melhorando a adesão entre as fibras.^[15]

Apenas se refinou a 500 rotações do PFI devido à baixa drenabilidade que a pasta apresentava antes de refinada e também devido à falta de matéria-prima. No entanto, para prever o que aconteceria se a refinação ocorresse a 1000 rotações, extrapolou-se

os resultados, Tabela 13, assumindo comportamento aproximadamente linear. Os resultados da refinação a 500 rotações do PFI e as respectivas extrapolações estão apresentados na Tabela 13. Posteriormente, apresentam-se os resultados (do desenvolvimento do grau de refinação, do índice de tracção, do índice de rebentamento e de rasgamento, da resistência interna, da rigidez, da opacidade e do índice de mão) em forma de gráfico para melhor visualização do efeito da refinação, Figuras 16 a 24.

Analisando os dados da extrapolação a 1000 rotações do PFI, conclui-se que seria benéfico aumentar o grau de refinação, uma vez que se conseguiria uma melhoria mais acentuada das propriedades mecânicas importantes para a indústria papelreira, como o índice de tracção, o índice de rebentamento, o índice de rasgamento, a resistência interna, a rigidez e também uma melhoria das propriedades ópticas.

Tabela 13 Resultados dos ensaios físico-mecânicos com refinação a 500 rotações e valores extrapolados para 1000 rotações (gramagem de 65g/m²).

	Rotações do PFI	
	500	1000*
Drenabilidade (°SR)	57	64
Propriedades físicas intrínsecas		
Massa volúmica (g/cm ³)	0,83	0,87
Índice de mão (cm ³ /g)	1,21	1,16
Rugosidade ao ar Bendtsen (FL), mL/min	29	**
Resistência ao ar Gurley (100 mL), s	224,8	297,6
Propriedades ópticas		
Opacidade (%)	76	74,9
CEDL (m ² /kg)	34,2	30,4
Propriedades de resistência mecânica		
Índice de tracção (N.m/g)	54,2	65,3
Índice de rebentamento (kPa.m ² /g)	3,05	3,80
Índice de rasgamento (mN.m ² /g)	5,91	6,52
Resistência interna (Scott), (J/m ²)	221	279
Rigidez (kN/m)	573	633
Alongamento (%)	3,1	3,3
Índice TEA (J/g)	1,3	1,7

*valores extrapolados

** o valor da rugosidade não foi extrapolado uma vez que com refinação o valor ficou praticamente constante e assim seria difícil fazer uma previsão a 1000 rotações.

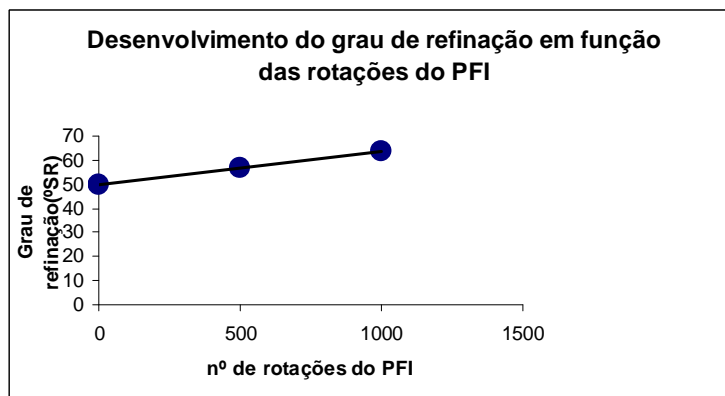


Figura 16 Desenvolvimento do grau de refinação (°SR) em função das rotações do PFI.

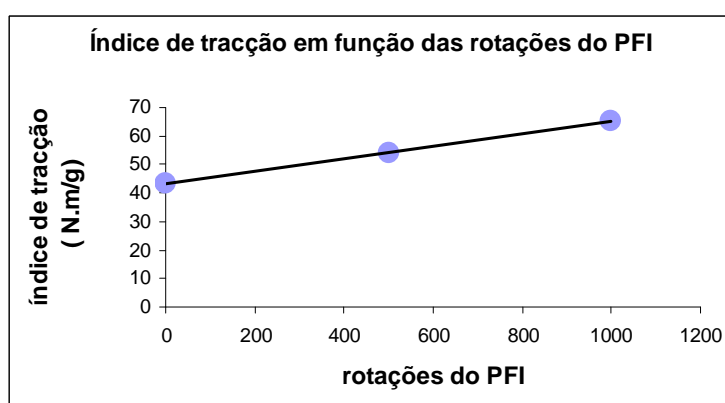


Figura 17 Índice de tracção em função das rotações do PFI.

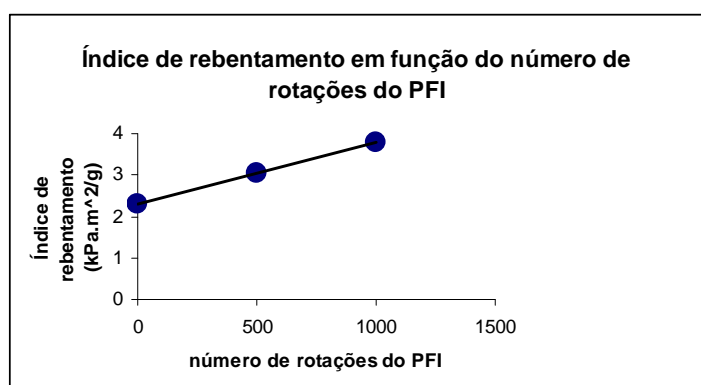


Figura 18 Índice de rebentamento em função do número de rotações PFI.

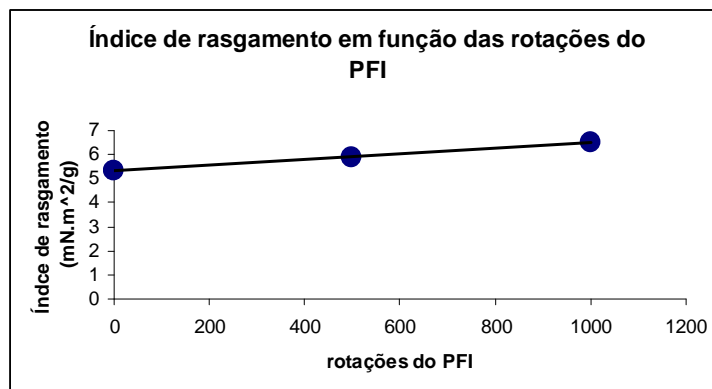


Figura 19 Índice de rasgamento em função do número de rotações PFI.

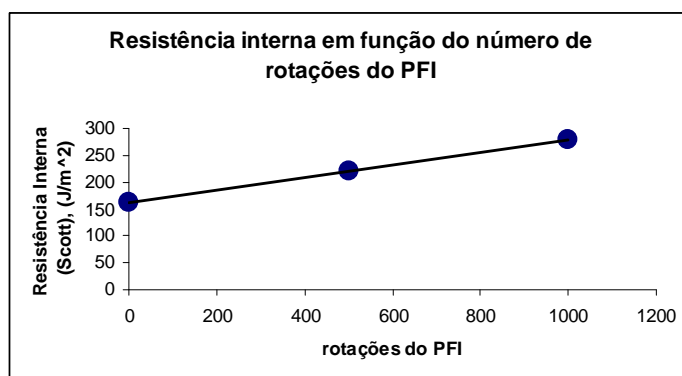


Figura 20 Resistência interna em função do número de rotações PFI.

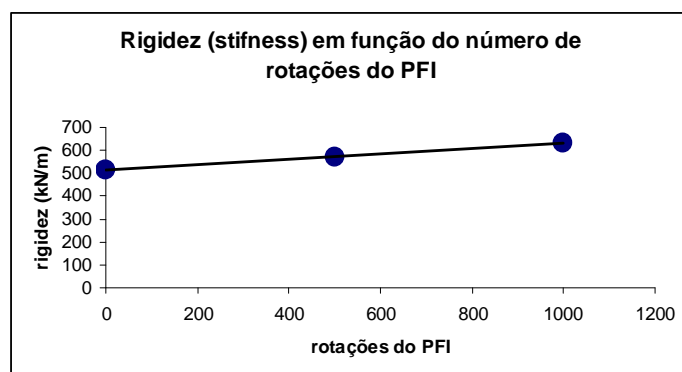


Figura 21 Rigidez em função do número de rotações PFI.

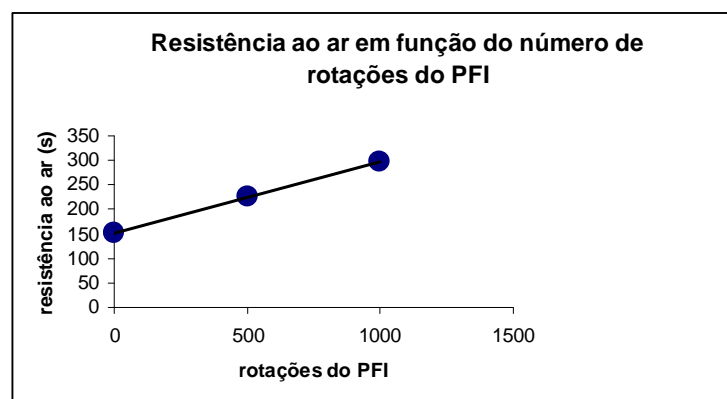


Figura 22 Resistência ao ar em função do número de rotações PFI.

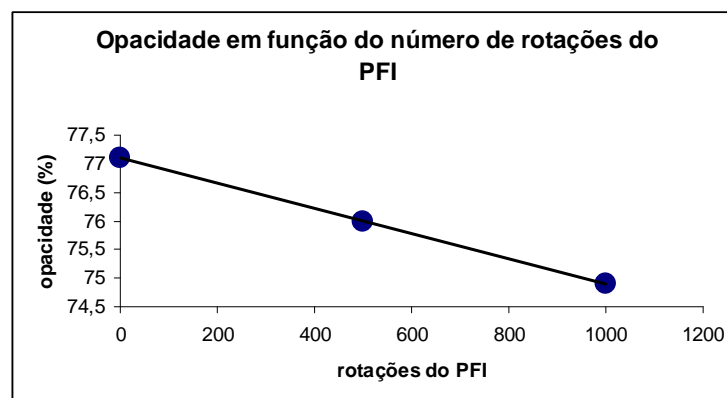


Figura 23 Opacidade em função do número de rotações PFI.

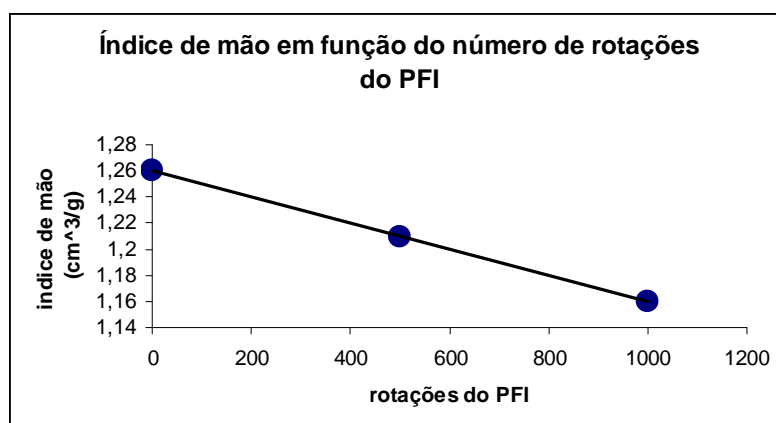


Figura 24 Índice de mão em função do número de rotações PFI.

Apesar de ser difícil comparar a *Paulownia* com o *E. globulus* devido à diferente

drenabilidade de pasta sem refinação e refinabilidade de pastas, surgiu a oportunidade de comparar com a pasta kraft de *E. globulus*, branqueada com DE_pDD, sem refinação [28] com a pasta kraft de *Paulownia*. Também se comparou com o *E. globulus* após branqueamento OD₁ED₂D₃ refinada a 1750 rotações, com grau Shopper-Riegler de 30 [29].

Na Tabela 14 apresenta-se a comparação entre a *Paulownia* e o *E. globulus* antes da refinação. Comparando os resultados obtidos da *Paulownia* sem refinação com o *E. globulus* sem refinação em termos de propriedades ópticas, verifica-se que a opacidade da pasta de *Paulownia* é superior ao *E. globulus*.

Tabela 14 Resultados dos ensaios físico-mecânicos da *Paulownia* e do *E. globulus* sem refinação (gramagem de 65g/m²).

	Rotações do PFI	
	<i>Paulownia</i>	<i>E. globulus</i> [20]
	0	0
Drenabilidade (°SR)	50	19
Propriedades estruturais		
Massa volúmica (g/cm ³)	0,79	0,62
Índice de mão (cm ³ /g)	1,26	1,63
Rugosidade ao ar Bendtsen (FL), mL/min	26	288
Resistência ao ar Gurley (100 mL), s	152	1,05
Propriedades ópticas		
Opacidade (%)	77,1	70,4
CEDL (m ² /kg)	38	-
Propriedades de resistência mecânica		
Índice de tracção (N.m/g)	43,1	38,8
Índice de rebentamento (kPa.m ² /g)	2,3	1,8
Índice de rasgamento (mN.m ² /g)	5,3	5,9
Resistência interna (Scott), (J/m ²)	163	145
Rigidez (kN/m)	513	368

* os valores das propriedades físico-mecânicas do *Eucalyptus* foram obtidos segundo as condições da referência 20, na qual foi usada uma pasta kraft industrial com a sequência de branqueamento DE_pDD, de Cacia.

Relativamente às propriedades mecânicas, as melhores da pasta de *Paulownia* nestas circunstâncias são o índice de tracção, o índice de rebentamento, a resistência interna, a rigidez, e a resistência ao ar, o que pode ser justificado pelo seu elevado teor de finos antes da refinação.

Na Tabela 15 apresenta-se a comparação dos resultados dos ensaios físico-mecânicos da extrapolação da *Paulownia* a 1000 rotações com a refinação do *E. globulus* a 1750 rotações do PFI. Verifica-se que o *E. globulus* apresenta propriedades mecânicas superiores à *Paulownia* ^[30], mas esta mantém as propriedades ópticas e de superfície superiores, como a opacidade e a lisura, propriedades estas que são muito importantes na indústria papelreira.

Tabela 15 Resultados dos ensaios físico-mecânicos da *Paulownia* e do *E. globulus* com refinação (gramagem de 65g/m²).

	Rotações do PFI	
	<i>Paulownia</i>	<i>E. globulus</i> *
	1000*	1750
Drenabilidade (°SR)	64	30
Propriedades físicas intrínsecas		
Massa volúmica (g/cm ³)	0,87	-
Índice de mão (cm ³ /g)	-	-
Rugosidade ao ar Bendtsen (FL), mL/min	**	288
Resistência ao ar Gurley (100 mL), s	297,6	-
Propriedades ópticas		
Opacidade (%)	74,9	70,4
CEDL (m ² /kg)	30,4	-
Propriedades de resistência mecânica		
Índice de tracção (N.m/g)	65,3	63,6
Índice de rebentamento (kPa.m ² /g)	3,80	4,06
Índice de rasgamento (mN.m ² /g)	6,52	8,90
Resistência interna (Scott), (J/m ²)	279	-
Rigidez (kN/m)	633	-
Alongamento (%)	3,3	-
Índice TEA (J/g)	1,7	-

** o valor da rugosidade não foi extrapolado uma vez que com refinação o valor ficou praticamente constante e assim seria difícil fazer uma previsão a 1000 rotações.

* Os valores da pasta de *E. globulus* foram recolhidos da referência 19. A pasta kraf foi branqueada com a sequência OD₁ED₂ED₃.

Comparando agora a pasta de *E. globulus* branqueada com a sequência DE_pDD com a pasta branqueada de *E. globulus* com a sequência ODE_pDD e com a pasta branqueada de *E. urograndis* com a sequência ODE_pDP verifica-se que, com o aumentar das rotações, o desenvolvimento do grau de refinação apresenta comportamento quase linear, como se pode verificar na Figura 25, suportando assim a aproximação efectuada neste trabalho.

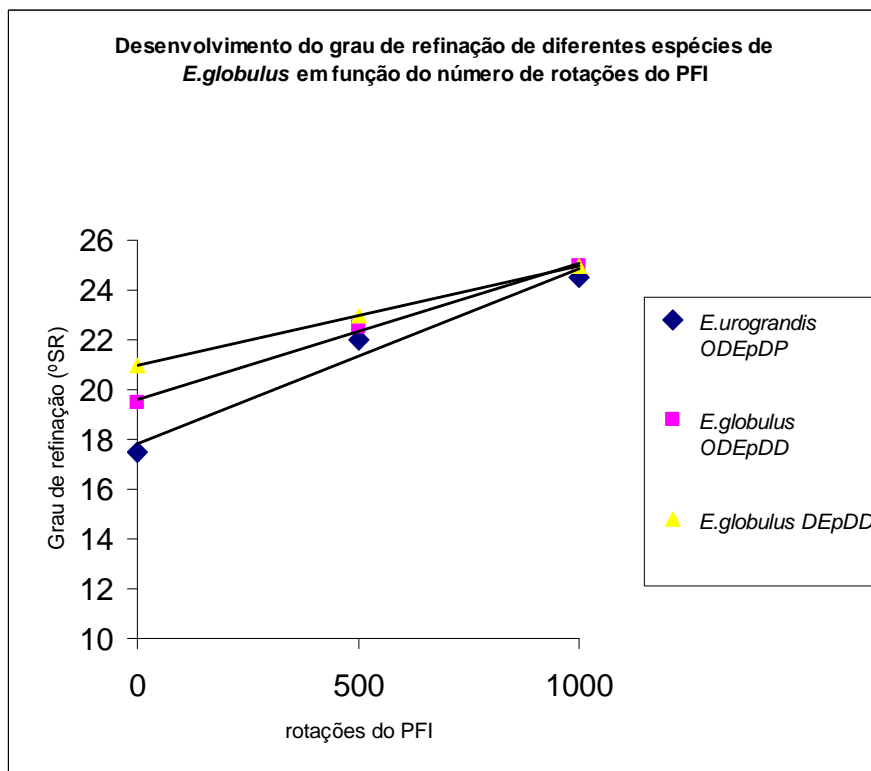


Figura 25 Desenvolvimento do grau de refinação de pastas de diferentes espécies de *E. globulus* em função das rotações do PFI (dados de Laboratórios de Materiais Agro-Florestais).

Capítulo 4-Conclusões

4.1- Resposta ao cozimento kraft

A grande quantidade de extractáveis solúveis em água de *Paulownia* (9,7%)^[4] pressupõe a extracção prévia da madeira com água. Mesmo assim, o cozimento kraft da *Paulownia* é caracterizado pela dificuldade do processo com alcali activo inferior a 18%, sendo preferível usar um alcali activo entre 18% e 19%. O cozimento kraft desta madeira em condições pré-seleccionadas, com alcali activo de 18% a 19%, com índice de sulfureto entre 28% e 30%, a uma temperatura de 160°C e com hidromódulo de 4 L/kg, permitiu obter pastas com rendimento de 44,5% a 46,0%, com índice kappa de 19,6 a 24,2, aplicando um factor H de 650 a 670. A viscosidade das pastas obtidas foi de 1100 a 1140 cm³/g.

É de salientar que as condições de cozimento acima mencionadas são mais drásticas do que as usadas para a madeira utilizada a nível nacional, o *E. globulus*, o que provocou um elevado número de ácidos hexenurónicos na pasta.^[31]

4.2-Resposta ao branqueamento

A dificuldade de cozimento a baixos índices kappa conduziu à necessidade de realizar uma pré-deslenhificação com um estágio de oxigénio antes das sequências de branqueamento DE_pDD. A pasta com o índice kappa de 24,2 foi submetida ao branqueamento para avaliar a branqueabilidade da pasta e as suas propriedades físico-mecânicas. Com o estágio inicial de oxigénio conseguiu-se reduzir em 45% o índice kappa de 24,2 até 15,7 e, após os estágios DE_pDD com 45 kg de cloro activo/tonelada de pasta, conseguiu-se chegar aos 89% de brancura ISO. O consumo relativamente alto de dióxido de cloro é explicado devido ao elevado teor de ácidos hexenurónicos. No entanto, o índice OXE da pasta foi de 86,2 mol de dióxido de cloro como cloro activo/tonelada de pasta/unidade kappa, valor abaixo do *E.globulus* com a sequência ODEDED (123 mol de dióxido de cloro como cloro activo/tonelada de pasta/unidade kappa)^[19].

4.3-Propriedades físico-mecânicas

As propriedades físico-mecânicas da pasta kraft de *Paulownia* foram avaliadas sem e com refinação. Estes resultados foram comparados com os dados disponíveis na literatura sobre a pasta kraft de *E.globulus*. Verificou-se valores relativamente altos de drenabilidade da pasta de *Paulownia* sem refinação devido à particularidade e morfologia das fibras. Como eram muito curtas (de parênquima), a pasta apresentou elevado teor de finos, 16%.

Relativamente à refinabilidade, a *Paulownia* mostrou refinabilidade superior ao *E.globulus*. Comparando as pastas sem refinação, a *Paulownia* apresentam um comportamento melhor a nível físico-mecânico, nomeadamente o índice de tracção, o índice de rebentamento, a resistência interna e a rigidez. Também se verifica propriedades ópticas superiores ao *E.globulus*, assim como a lisura.

Analisando as pastas com refinação verifica-se um desenvolvimento das propriedades físico-mecânicas, mas não tão acentuado como na pasta de *E.globulus*, apresentando esta melhores propriedades mecânicas. No entanto, a *Paulownia* apresenta propriedades ópticas superiores assim como a lisura o que a torna um alvo de estudo importante na indústria de pasta e papel.

Referências

- [1] Jiménez, L.; Ferrer, J.L.; Rodriguez A.; Angulo, V.; Calero A.M.; Jiménez R.M. La *Paulownia*: Una Planta de Rápido Crecimiento como Materia Prima Para La Fabricación de Papel, *Afinidade*, 62 (516): 100-105 (2005).
- [2] <http://pt.wikipedia.org/wiki/Imagem:PaulowniaFortunei.jpg> (consultado em 27-05-09)
- [3] Silvestre, A.J.D.; Evtuguin, D. V.; Sousa, A. P. M; Silva, A. M. S. Lignans from a Hybrid *Paulownia* Wood, *Biochemical Systematics and Ecology*, 33: 1298-1302 (2005).
- [4] Gonçalves, V.M.F.; Evtuguin, D. V.; Domingues, M.R. Structural Characterization of the Acetylated Heteroxylan from the Natural Hybrid *Paulownia elongata/Paulownia fortunei*, *Carbohydrate Research*, 343: 256-266 (2007).
- [5] Caparrós, S. Ariza J.; Garrote, G.; López, F.; Diaz, M.J. Optimization of *Paulownia Fortunei* L. Autohydrolysis-Organosolv Pulping as a Source of Xylooligomers and Cellulose Pulp, *Ind. Eng. Chem. Res.* 46: 623-631 (2007).
- [6] <http://www.revista-mm.com/rev59/paulownia.pdf> (consultado em 27-05-09)
- [7] Jianbo, L. Energy Balance and Economic Benefits of two Agroforestry Systems in Northern and Southern China, *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 116: 255-262 (2006).
- [8] Ping, H.; Karagianis, G.; Shanxin, W.; Waterman, P. α -Lapachone and other naphthoquinones from the heartwood of *Paulownia Kawakammi*, *Biochemical Systematics and Ecology* 34: 1047-1049 (2004).
- [9] Kocurek, M.J.; Stevens, F. Pulp and Paper Manufacture: Properties of Fibrous Raw Material and Their Preparation for Pulping, *Joint Textbook Committee of The Paper Industry*, volume 1, 3ª edição, 1983.

- [10] Sjöström, E. Wood Chemistry Fundamentals and Applications, *Academic Press*, Espoo, 1993.
- [11] Rowell, R. M. Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites, *CRC Press*, Boca Raton (FL), 2005.
- [12] Evtuguin, D.V.; Tomás, J. L.; Silva, A. M. S.; Neto, C.P. Characterization of an Acetylated Heteroxylan from *Eucalyptus globulus* Labill, *Carbohydrate Research*, 338: 597-604 (2003).
- [13] Smook, G.A. Handbook for Pulp and Paper Technologists, *Angus Wild Publications Inc.*, Vancouver, 1992.
- [14] Baptista, C. Pastas de Eucalipto Obtidas pelos Processos Kraft, Bissulfito e Organosolv (etanol/água): Pesquisa das Diferenças de Qualidade, (Tese de Mestrado), Universidade de Aveiro/Universidade da Beira Interior-Portugal, 1994.
- [15] Clark, J. Pulp Technology and Treatment for Paper, *Miller Freeman Publications, Inc*, San Francisco, 1985.
- [16] Protocolos da disciplina de Laboratórios de Engenharia Química 5, Módulo de Tecnologia Química, Departamento Química, Universidade de Aveiro, 2004/2005.
- [17] Ferreira, J.P.; Gonçalves, M.S.; Coelho, C. Silva V. Bleaching Sequences at Celtejo Mill. Actas da conferencia “*Estratégias a Corto y Médio Plazo en el campo de la Madera, Pulpeado y Blanqueo*”, Sevilha, 10-12 Setiembre, páginas 169-171 (2007).
- [18] Colodette, J. Estado del arte del blanqueo y nuevas tecnologías. Actas da conferencia “*Estratégias a Corto y Médio Plazo en el campo de la Madera, Pulpeado y Blanqueo*”, Sevilha, 10-12 Setiembre, páginas 81-109 (2007).
- [19] Evtuguin, D.V.; Neto, C.P. Recent Advances in *Eucalyptus* Wood Chemistry: Structural Features Through the Prism of Technological Response. Actas da conferencia “*Coloquio Internacional sobre Celulose kraft de Eucalipto*”, Belo Horizonte, 4-7 Março, paginas 1-12, section 2, (2007).

- [20] Daniel, A. I. D.; Neto, C.P.; Evtuguin, D.V.; Silvestre, A.J.D. Hexenuronic Acid Contents of *Eucalyptus globulus* Kraft Pulps: Variation with pulping conditions and effect on ECF bleachability, *Tappi Journal*, 2(5): 2-8 (2003).
- [21] Pinto, P.; Evtuguin, D.V.; Neto, C.P. Effect of Structural Features of Wood Biopolymers on Hardwood Pulping and Bleaching Performance, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44: 9777-9784 (2005)
- [22] Nascimento, V. Estudo da Influência dos Componentes da Pasta Kraft de *E.globulus* sobre o Índice Kappa e Brancura, (Tese de Mestrado), Universidade de Aveiro-Portugal, 2005.
- [23] Neto, C.P.; Evtuguin, D.V.; Furtado, F.P.; Sousa, A.P.M. Effect of Pulping Conditions on the ECF Bleachability of *Eucalyptus globulus* Kraft Pulps. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44: 9777-9784 (2002).
- [24] Evtuguin, D.V.; Neto, C.P.; Pinto, P.; Silvestre, A.; Freire, C. Química da Madeira de *Eucalyptus globulus*: Especificidades e Impacto nos Processos de Cozimento e de Branqueamento, Actas da conferencia *Tecnicepa, "Inovação e Competitividade"*, 20 a 23 de Abril, 59-69, (2005).
- [25] Somatório dos relatórios de alunos da disciplina de Laboratórios de Engenharia Química 5, Módulo de Tecnologia Química, Departamento de Química, Universidade de Aveiro, 2005/2006 e 2006/2007.
- [26] Rodrigues, P. Branqueamento curto O-ECF da pasta kraft de *Eucalyptus globulus*, (Tese de Mestrado) Universidade de Aveiro-Portugal, 2002.
- [27] Li, J.; Gellerstedt, G. The Contribution to Kappa Number from Hexenuronic acid groups in Pulp Xylan, *Carbohydrate Research*, 302 : 213-218 (1997).
- [28] Evtuguin, D.V.; Rebuzzi, F. Effect of Glucuronoxylan on the Hornification of *Eucalyptus globulus* Bleached Pulps, *Macromol. Symp.*, 232: 121-128 (2006).

- [29] Furtado, F.P.; Evtuguin, D.V.; Gomes, T.M. Effect of the Acid stage in ECF Bleaching on *Eucalyptus globulus* Kraft Pulp Bleachability and Strength, *Pulp Paper Can.*, 112: 341-344 (2001).
- [30] Anjos, O.; Santos A.; Simões, R. Efeito do Teor de Hemiceluloses na Qualidade do Papel Produzido com Fibra de Eucalipto, Proceedings of the International Conference “Progress in Paper Physics”, 21 a 24 de Junho, Trondheim, Norway, 50-52, 2004.
- [31] Nascimento, V.; Evtuguin, D.V. Contribution of oxidizable structures of different origin to kappa number and brightness of *Eucalyptus globulus* kraft Pulp. *O Papel* (4): 53-62 (2007).

Anexos

A1- Composição química do *E. globulus*

De modo a esclarecer a composição química do *E. globulus*, % m/m, e para efectuar uma comparação mais esclarecedora apresenta-se, em anexo, a composição completa onde é notório que o *E. globulus* tem menores quantidades de lenhina, de extractáveis e de cinzas do que outras espécies de folhosas, mas maior quantidade de celulose e hemicelulose, expressa como pentosanas, como se pode verificar na tabela 16.

Tabela 16 Composição química do *E. globulus* e comparação com outras folhosas. ^[19]

	<i>E. globulus</i>	<i>E. urograndis</i>	<i>E. grandis</i>	<i>B. pendula</i>	<i>A. mangnium</i>
Lenhina ^a (%)	20,5	26,7	25,7	20,4	27,1
Celulose ^b (%)	50,0	48,6	46,6	41,3	46,5
Pentosanas (%)	14,1	11,3	13,5	22,1	13,3
Extractáveis ^c (%)	1,72	1,91	2,10	2,24	4,46
Cinzas (%)	0,17	0,53	0,25	0,49	0,22

^a Lenhina Klason, não corrigida pelo teor de polifenólicos

^b Celulose Kürschner-Hoffer

^c EtOH/ tolueno (2:1, v/v)

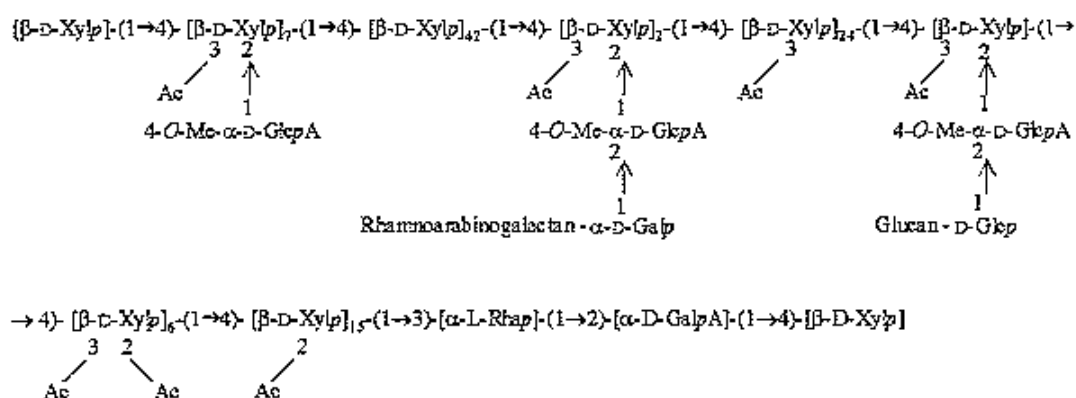
A2- Composição da heteroxilana do *E. globulus*

Na tabela 17 está apresentada a composição de hidratos de carbono da heteroxilana do *E. globulus*. Na figura 26 está representada a estrutura empírica da xilana do *E. globulus*. A hemicelulose é O-acetil-(4-O-metilglucurono)xilana, com cadeia principal constituída por unidades de β -D-xilopiranosil com ligações 1→4 e ramificada com pequenas cadeias laterais do terminal (1→2)-4-O-metil- α -D-glucuronosil com resíduos de MeGlcA com uma razão molar de 1:10. ^[12]

Tabela 17 Composição da heteroxilana do *E. globulus*.^[12]

Monossacarídeo	% Molar da heteroxilana
Rha	0,75
Fuc	-
Ara	0,50
Xyl	79,1
Man	Vestígios
Gal	5,35
Glc	3,40
MeGlcA ^a	10,9

^a todos os tipos de unidades uronosil foram calculadas como MeGlcA

**Figura 26** Representação esquemática da estrutura empírica da xilana do *E. globulus*.^[12]

A3-Resultados do cozimento kraft para várias folhosas

Na tabela 18 estão apresentados os resultados do cozimento kraft, com um número kappa de 16 a 19 de folhosas e a branqueabilidade das pastas kraft pela sequência DEDED até 90% de brancura ISO.

Tabela 18 Resultados do cozimento kraft, com número kappa de 16 a 19 e a resposta ao branqueamento segundo a sequência DEDED até 90% de brancura ISO.^[19]

	Alcali Activo, % Na ₂ O	Factor H	Rendimento em pasta, %	ClO ₂ %/pasta
<i>E. globulus</i>	16	530	55,6	4,4
<i>E. urograndis</i>	20	760	49,6	5,3
<i>E. grandis</i>	19	580	50,6	5,4
<i>B. pendula</i>	18	880	49,8	7,2
<i>A. mangnium</i>	24	640	51,1	7,4

A4-Exemplo de cálculo para a determinação do índice kappa

Os exemplos de cálculo que se seguem são relativos à pasta do **cozimento 1**, mas procedeu-se do mesmo modo para todos os tipos de pasta. Antes de qualquer tipo de cálculo determinou-se a humidade das pastas, como referido no procedimento experimental, pelo quociente entre variação de uma dada quantidade de pasta depois de seca na estufa e pela quantidade de pasta inicial (antes de secar na estufa).

O índice kappa foi determinado pelas seguintes expressões, segundo a Norma T 236 cm-85.

$$K = \frac{p \times f}{w} \quad (12)$$

$$\text{onde } p = \frac{(V_b - V_a) \times N}{0,1} \quad (13)$$

$$K = \frac{p \times f}{W} \times [1 + 0,013 \times (25 - T)] \quad (14)$$

Onde f é um factor de correcção para um consumo de 50% de permanganato dependente de p ; w é a massa em g de pasta seca; p é o volume, em mL de permanganato 0,1N consumido no ensaio; V_b e V_a é o volume, em mL, de tiosulfato consumido para a determinação do ensaio em branco e da amostra, respectivamente e N é a normalidade da solução de tiosulfato.

No entanto, como a temperatura foi determinada no meio reaccional após 5 minutos, o índice kappa foi determinado pela expressão (14), onde T é a temperatura no meio reaccional passados 5 minutos.

Pesou-se 0,4312 g de pasta húmida com 11.46% de humidade, logo a massa de pasta seca foi de 0,3818 g. A determinação da massa de pasta seca foi realizada da mesma forma para a determinação dos ácidos hexenurónicos e para a determinação da viscosidade, segundo a equação 15.

$$m_{\text{pastaseca}} = m_{\text{pasta}} - \frac{\text{humidade}}{100} \times m_{\text{pasta}} \quad (15)$$

$$m_{\text{pastaseca}} = 0,4312 - 0,1146 \times 0,4312 = 0,3818 \text{ g}$$

$$p = \frac{(V_b - V_a) \times N}{0,1} \quad (13)$$

$$p = \frac{(12,45 - 8,0) \times 0,2}{0,1} = 8,9$$

$$IK = \frac{p \times f}{W} \times [1 + 0,013 \times (25 - T)] \quad (14)$$

$$IK = \frac{8,9 \times 0,970}{0,3818} \times [1 + 0,013 \times (25,0 - 20,6)] = 23,9$$

Este resultado é apenas de um ensaio, fizeram-se os ensaios em duplicado e a média obtida do índice kappa para a pasta do cozimento 1 foi de 24,2.

$$IK = \frac{(23,9 + 24,4)}{2} = 24,2$$

A5-Exemplo de cálculo para a determinação dos ácidos hexenurónicos

Para a determinação dos ácidos hexenurónicos foi usada a seguinte equação:

$$C = \frac{(A_{245} - A_{480})}{8,7 \times m} \quad (16)$$

Onde A_{245} é a absorvância a 245 nm, A_{480} é a absorvância a 480 nm, m é a massa de pasta seca (kg) e $8,7 \text{ mM}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ é o coeficiente de absorção molar a 245 nm em relação aos ácidos hexenurónicos. Houve necessidade de ajustar a equação, uma vez o filtrado e as águas da lavagem foram diluídos em 500 mL, num balão de diluição.

$$C = \frac{\left(\frac{(0,71906 - 0,00139)}{8,7 \times 0,6661 \times 0,001} \right)}{2} = 61,9 \text{ mmol / kg}$$

Este resultado é apenas de um ensaio. Como se realizaram ensaios em duplicado o valor final dos ácidos hexenurónicos é a média:

$$C = \frac{(61,9 + 61,7)}{2} = 61,8 \text{ mmol / kg}$$

De seguida calculou-se o teor de lenhina residual para cada tipo de pasta pelas seguintes expressões:

$$k_{\text{corrigido}} = k_{\text{total}} - 0,086 \text{ HexA} \quad (17)$$

$$Lr = 0,15 K_{\text{corrigido}} \quad (18)$$

Onde $k_{\text{corrigido}}$ é o índice kappa corrigido com a contribuição dos ácidos hexenurónicos e o Lr é o teor de lenhina residual na pasta (%).

$$k_{\text{corrigido}} = 24,2 - 0,086 \times 61,8 = 18,9$$

$$Lr = 0,15 \times 18,9 = 2,83\%$$

A6-Exemplo de cálculo para a determinação da viscosidade

Para determinar a viscosidade da pasta foram seguidos os seguintes passos, conforme a norma SCAN-CM 15:88, sabendo que a viscosidade limite é dada pela seguinte expressão:

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 C} \quad (19)$$

Onde η é a viscosidade da solução amostra, η_0 é a viscosidade do solvente e C é a concentração da pasta.

A viscosidade relativa da pasta foi determinada pela expressão 20:

$$\eta_{\text{rel}} = h \times t_n \quad (20)$$

$$t_n = \frac{(81,65 + 81,88 + 81,91)}{3} = 81,813 \text{ s}$$

$$\eta_{rel} = 0,0928 \times 81,813 = 7,59228$$

Onde h é a constante do viscosímetro obtida a partir da calibração e t_n é o tempo médio em segundos dos três ensaios de efluxo de uma solução de amostra.

Sabendo a concentração em g/ml:

$$C = \frac{m_{pasta\ seca}}{V_{adicCED}} \quad (21)$$

$$C = \frac{0,14449728}{58,8} = 0,002457437 \text{ g / mL}$$

E depois de saber o produto $[\eta] \times C$ recorrendo-se à tabela apresentada na norma:

$$\eta_{rel} = [\eta] \times C \quad (22)$$

$$\eta_{rel} = 2,827$$

onde $[\eta]$ é o número de viscosidade limite, em mL/g e C é a concentração, em g/mL, da pasta seca em CED 0,5 M, obteve-se o valor da viscosidade $[\eta]$.

$$[\eta] = \frac{[\eta] \times C}{C} \quad (23)$$

$$[\eta] = \frac{2,827}{0,002457437} = 1150,39 \text{ mL / g}$$

Realizou-se a mesma sequência de cálculos em duplicado para cada tipo de pasta, obtendo-se assim dois valores de viscosidade para cada tipo de pasta, mas o valor tido em conta é uma média dos dois.

$$[\eta] = \frac{(1150,39 + 1132,83)}{2} = 1141,61 \approx 1140 \text{ mL / g}$$